



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

ULB

Manganoxide als Katalysator für die alkalische Sauerstoffentwicklungsreaktion

Connor, Paula
(2020)

DOI (TUprints): <https://doi.org/10.25534/tuprints-00011914>

Lizenz:



CC-BY-NC-SA 4.0 International - Creative Commons, Attribution Non-commercial, Share-alike

Publikationstyp: Ph.D. Thesis

Fachbereich: 11 Department of Materials and Earth Sciences

Quelle des Originals: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/11914>

Manganoxide als Katalysatoren für die alkalische Sauerstoff- entwicklungsreaktion

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

Dissertation von Paula Connor M. Sc.

Erstgutachter: Prof. Dr. W. Jaegermann

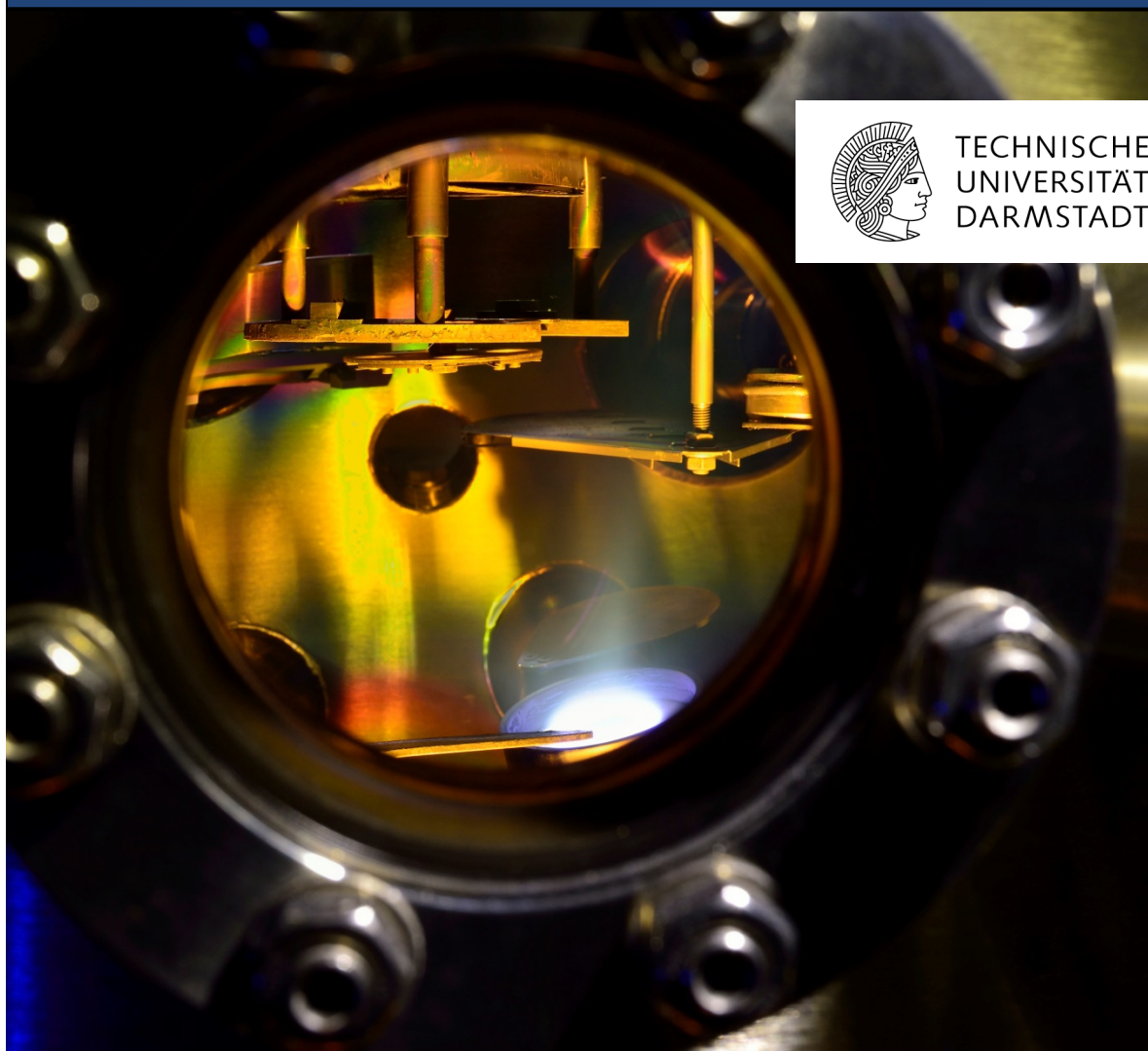
Zweitgutachter: Prof. Dr. U. Kramm

TU Darmstadt, FB Materialwissenschaft

Darmstadt 2020



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



Connor, Paula: Manganoxid als Katalysatoren für die alkalische Sauerstoffentwicklungsreaktion

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2020

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-119142

Tag der mündlichen Prüfung: 23.06.2020

Veröffentlicht unter CC BY-NC-SA 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 30.03.2020

(Paula Connor)

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
1 Einleitung und Motivation	1
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Die elektronische Struktur von Materialien	5
2.2 Die Kontaktbildung zwischen zwei Materialien	7
2.3 Thermodynamische Betrachtung von Grenzflächenprozessen	8
2.4 Kinetische Betrachtung von Grenzflächenprozessen	9
2.5 Die elektrochemische Doppelschicht	11
2.6 Die Sauerstoffentwicklungsreaktion	13
3 Katalysatoren für die OER und die Rolle von Manganoxid	15
3.1 Überblick über die Katalysatoren für die Sauerstoffentwicklungsreaktion	15
3.2 Manganoxid und seine Rolle bei der OER	17
4 Experimentelle Methoden und Durchführung	21
4.1 Probenpräparation	21
4.2 Das integrierte System Daisy-Fun	22
4.3 Kathodenzerstäubung	23
4.4 Photoelektronenspektroskopie	24
4.5 Elektrochemische Charakterisierung	30
4.6 Raman-Messungen	34
4.7 Weitere Messmethoden	37
5 Charakterisierung der MnO _x -Schichten	39
5.1 XPS-Analyse der hergestellten Manganoxidschichten	39
5.2 Elektronische Struktur der Manganoxidschichten	42

5.3	Elektrochemische Charakterisierung der Manganoxidschichten	45
5.4	XPS-Analyse der MnO _x -Schichten nach der elektrochemischen Messung.....	50
5.5	Zwischenfazit	52
6	Katalysator-Elektrolyt-Wechselwirkung	53
6.1	Oberfläche des Katalysators.....	53
6.1.1	Rasterkraftmikroskopie.....	53
6.1.2	Rasterelektronenmikroskopie	54
6.1.3	Elektrochemische Doppelschichtkapazität.....	56
6.2	Potentialabhängige XP-Spektroskopie.....	60
6.2.1	MnO-Katalysator	61
6.2.2	MnO ₂ -Katalysator	65
6.3	Langzeitmessungen auf rostfreiem Stahl	69
6.4	Raman- und Operando-Raman-Spektroskopie	73
6.5	Diskussion.....	78
7	Grenzfläche zwischen Substrat und Katalysator	83
7.1	XPS-Analyse der Grenzfläche zwischen Substrat und Katalysator.....	83
7.1.1	Bandanpassung der Grenzflächen zwischen ITO/Au und MnO _x	84
7.1.2	Bandanpassung der Grenzflächen zwischen Ti/TiO ₂ und MnO _x	87
7.2	Impedanzanalyse der Grenzfläche zwischen Substrat und Katalysator	92
7.3	Diskussion.....	99
8	Fazit	103
	Literaturverzeichnis	V
	Abkürzungsverzeichnis	XVII
	Abbildungsverzeichnis	XIX
	Tabellenverzeichnis	XXIX

Anhang.....	XXXI
Danksagung	XXXVII

1 Einleitung und Motivation

Klimaschutz und damit die Energiewende sind das beherrschende Thema der Dekade 2010 bis 2020. Im Pariser Abkommen verpflichtete sich die Weltgemeinschaft, die Erderwärmung unter 2 °C gegenüber dem vorindustriellen Niveau zu halten.[1] Ein Weg, die fortschreitende Erderwärmung zu verringern, ist die Reduzierung des Ausstoßes von Treibhausgasen. In Deutschland hat die Energieproduktion im Jahr 2017 40,8 % der Treibhausgasemissionen verursacht.[2] Zu diesem Bereich gehört auch der stromproduzierende Sektor, in dem zukünftig ein Teil der Emissionen eingespart werden soll. Stand 2018 wurden knapp 50 % des Stroms aus fossilen Brennstoffen produziert, vgl. Abbildung 1, und dadurch Treibhausgas emittiert.[3], [4]

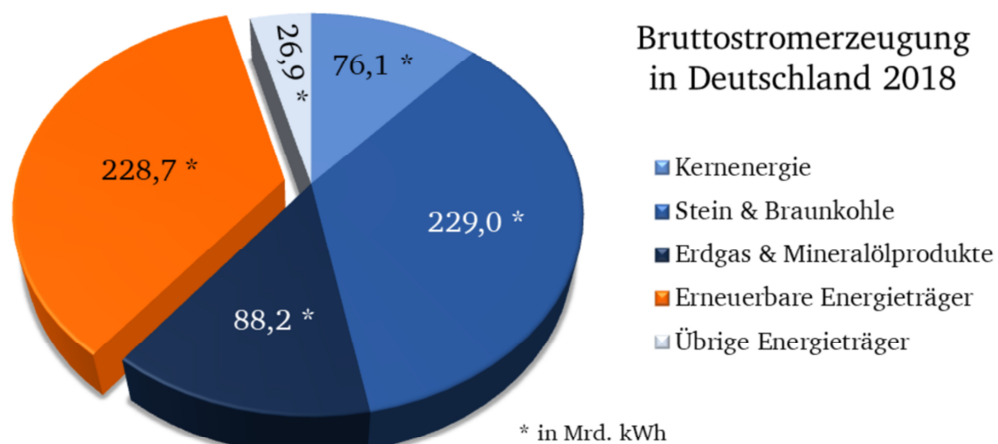


Abbildung 1: Bruttostromerzeugung aufgeschlüsselt nach Energiequellen für Deutschland im Jahr 2018 nach Daten des Statistischen Bundesamtes.[5]

Das Ziel ist es, in den nächsten Jahren den Anteil an fossilen Energieträgern in der Stromproduktion zu reduzieren und durch erneuerbare Energieformen zu ersetzen.[6], [7] Der weitere Ausbau von erneuerbaren Energieerzeugern zu Lasten der fossilen Brennstoffe ist allerdings nicht problemlos möglich. Kohlekraftwerke sind Grundlastkraftwerke, die über den Tag, die Woche und den Monat eine weitestgehend kontinuierliche Leistung abgeben.[8] Im Gegensatz dazu schwanken die Energielieferungen von Solar- und Windanlagen sowohl im Laufe des Tages als auch saisonal. Um den Anteil an erneuerbaren Ener-

gien zu erhöhen, müssen die Spitzen und Täler der Energieeinspeisung abgepuffert werden. Kondensatoren und Batterien können Fluktuationen im Minuten- und Stundenbereich abfedern, für längerfristige Schwankungen stellt die Wandlung des Stroms zu Brennstoffen eine mögliche Option dar.[9]–[11] Dabei wird beispielsweise Wasser mittels Elektrolyse in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten und bei Bedarf in einer Brennstoffzelle wieder zu Strom zurückgewandelt. Zudem kann der gewonnene Wasserstoff auch im Verkehrssektor und zur Wärmeerzeugung genutzt werden.[12]

Bislang befinden sich auf dem Markt verschiedene Arten von Elektrolyse-Technologien.[13] Bei einer davon handelt es sich um die alkalische Elektrolyse, auf die sich im Weiteren konzentriert wird. In diesem Zusammenhang gilt es, die Lebensdauer und den Wirkungsgrad der Anlagen zu optimieren sowie durch die Entwicklung neuer Materialien die Kosten und den Einsatz knapper Ressourcen zu reduzieren. Dazu ist Grundlagenforschung nötig, um neue Materialien zu identifizieren und sie im Hinblick auf ihre Nutzbarkeit für die elektrochemische Wasserspaltung zu untersuchen. Für die Elektrolyse im wässrigen Medium benötigt es zwei Elektroden, die Anode und die Kathode, um H_2O zu spalten. Während an ersterer die Sauerstoffreaktion abläuft findet an letzterer die Wasserstoffreaktion statt. Für einen effizienten Prozess müssen beide Seiten der Reaktion optimiert werden. Im Folgenden wird das Augenmerk auf Herstellung und Optimierung der Anode gelegt, an der die Sauerstoffentwicklungsreaktion (engl.: *Oxygen Evolution Reaction*, kurz: *OER*) stattfindet.

Bisherige OER-Katalysatoren im sauren Medium bestehen meist aus IrO_x und PtO_x . Beide Materialien haben einen geringen Anteil an der Erdkruste und sind damit teuer und ressourcenkritisch.[14] Die Verwendung von alkalischen Elektrolyten ermöglicht den Einsatz von anderen Übergangsmetallen und deren Oxiden. Diese wurden in den letzten Jahren verstärkt untersucht, weil sie meist kostengünstiger und besser verfügbar sind. Dabei rückte auch das Übergangsmetall Mangan als zehnthäufigstes Element der Erdkruste in den Fokus.[15]

Mangan ist in der Pflanzenwelt als Katalysator für die Sauerstoffentwicklungsreaktion im Photosystem II bekannt. Hierbei dient ein Mangancluster ($\text{Mn}_4\text{O}_5\text{Ca}$) als sauerstoffentwickelndes Zentrum bei der Photosynthese und reduziert in vier Schritten (S_0 – S_4) Wasser.[16], [17] Abbildung 2 zeigt diesen Ablauf schematisch. Pro Schritt wird dabei ein eintreffendes Photon in Chlorophyll P680 adsorbiert und die Ladung mittels eines Tyrosins (Y_Z) auf das Mangancluster übertragen. Durch diesen Ladungsträgertransfer erhöht sich jeweils die Oxidationsstufe eines Manganatoms von Mn^{3+} zu Mn^{4+} . Gleichzeitig wird pro Schritt ein Wasserstoffion freigesetzt. Im vorletzten Schritt S_3 sind alle Manganatome im

Oxidationszustand Mn^{4+} , der folgende übertragene Ladungsträger überführt das Cluster in einem Übergangszustand S_4 , in dem ein Sauerstoffmolekül O_2 abgegeben wird und das Mangancluster in den S_0 -Zustand zurückkehrt. Die hier gezeigten möglichen Veränderungen des Manganclusters über einen Vierelektronentransferprozess wurden u. a. von Krewald et al.[17] in der Literatur diskutiert. In anderen Veröffentlichungen sind weitere Mechanismen beschrieben, wie sich das Mangancluster über die vier Schritte, die als Kok-Zyklus bezeichnet werden, verändern könnte.[18]–[23]

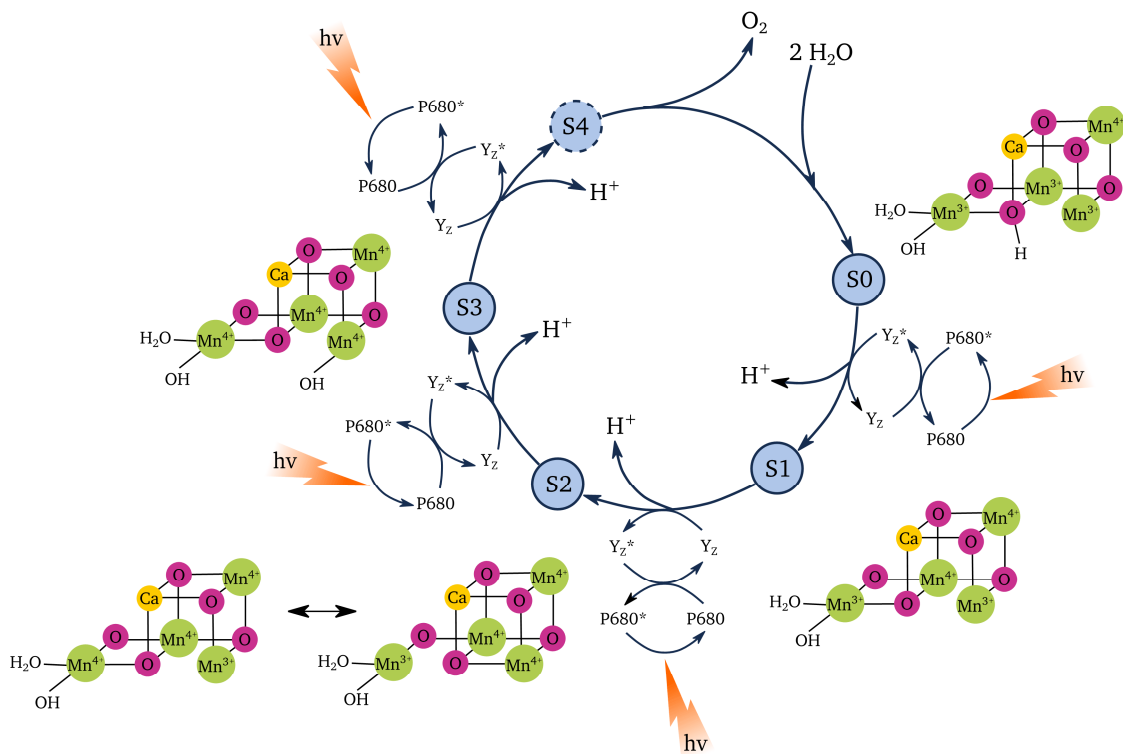


Abbildung 2: Sauerstoffentwicklung an einem $\text{Mn}_4\text{O}_5\text{Ca}$ -Cluster, wie sie bei Pflanzen im Photosystem II abläuft. Abgewandelte Darstellung des Kok-Zyklus nach Abbildungen in den Quellen [22], [24].

Ziel der Forschung war und ist es, den Prozess der Sauerstoffentwicklung bei Pflanzen besser zu verstehen und einen Katalysator auf Manganbasis zu entwickeln.[25] Daher werden in dieser Arbeit unterschiedliche Manganoxide als Dünnschichtkatalysator für die Sauerstoffentwicklungsreaktion untersucht. Es wird zum einen die Aktivität und Stabilität verschiedener Manganoxidverbindungen untersucht. Zum anderen werden auch allgemeine Effekte der elektrochemischen Wasserspaltung näher beleuchtet. So stellt die Kontaktbildung zwischen Substrat und katalytischer Schicht eine entscheidende Rolle in der Effizienz

von Manganoxid da. Dieser Effekt beschränkt sich nicht nur auf MnO_x , sondern ist übertragbar auf jedes andere elektrochemische System und wird in dieser Arbeit beispielhaft untersucht.

2 Theoretische Grundlagen

Um die in dieser Arbeit besprochenen Ergebnisse zu verstehen, ist eine Erläuterung einiger elementarer Grundlagen sinnvoll. Das folgende Kapitel gibt eine Einführung in diese Thematiken, um dem Leser einen Überblick über die zentralen Sachverhalte zu vermitteln. Zunächst wird in die Materialklassifizierung der Festkörperphysik eingeführt und die Kontaktbildung näher besprochen. Im Weiteren werden dann grundlegende Beschreibungen der Elektrochemie und der elektrochemischen Wasserspaltung beleuchtet.

2.1 Die elektronische Struktur von Materialien

In der Festkörperphysik werden Materialien in Metalle, Halbleiter und Isolatoren unterteilt. Aufgrund unterschiedlicher interatomarer Bindungen in den Materialklassen besitzen diese unterschiedliche elektronische Eigenschaften. Um dieses Verhalten zu beschreiben, wird meist das Bändermodell herangezogen. In diesem Modell entsteht ein sogenanntes Energieband aus der Vielzahl von periodisch auftretenden elektronischen Zuständen gleicher Energie in einem Festkörper, die ein diskretes Energieniveau bilden. Elektronen im Festkörper können sich in diesen Energiebändern aufhalten, der Energiebereich außerhalb der Energiebänder ist als verbotene Zone für sie zu verstehen.

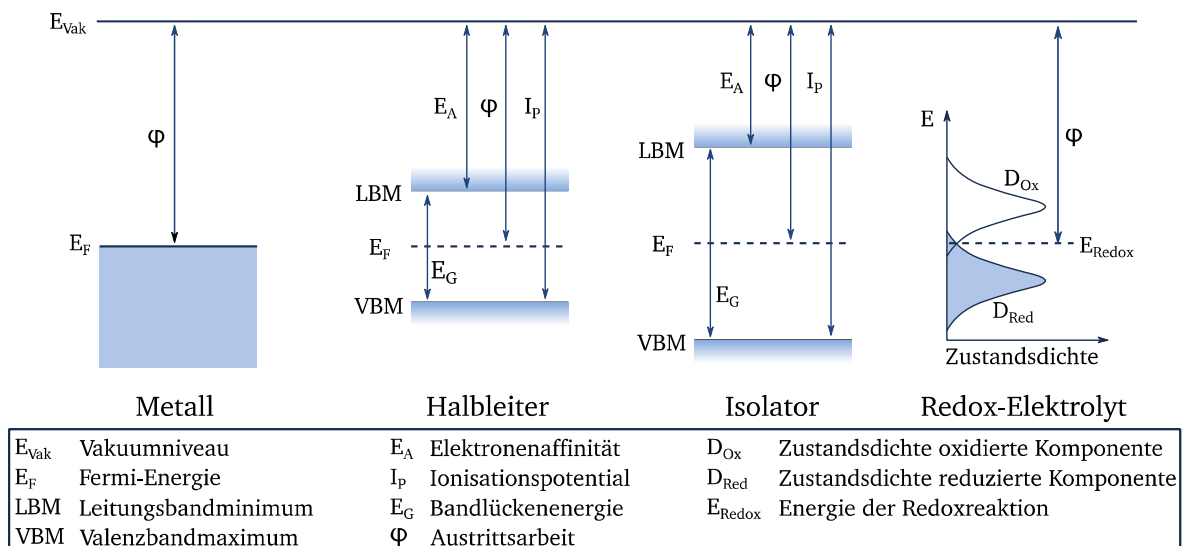


Abbildung 3: Bändermodell für die unterschiedlichen Materialklassen Metalle, Halbleiter, Isolatoren und Elektrolyten.

Metalle, Halbleiter und Isolatoren unterscheiden sich in der Lage der Energiebänder zueinander, wobei für die elektronischen Eigenschaften das höchste besetzte Energieniveau (Valenzbandmaximum, (kurz: *VBM*)) und das niedrigste unbesetzte Energieniveau (Leitungsbandminimum, (kurz: *LBM*)) entscheidend sind. Dieser Sachverhalt wird in Abbildung 3 schematisch dargestellt. Bei Metallen ist das Valenzband mit Elektronen nur zum Teil gefüllt oder das Valenzband überlappt mit dem Leitungsband. In beiden Fällen gibt es freie Elektronenzustände höherer Energie, die mit minimaler thermischer Energie von Elektronen besetzt werden können. Darüber tragen die Elektronen zur Leitfähigkeit bei. Die höchste Energie eines Elektrons im Grundzustand in diesem System wird als Fermienergie bezeichnet. Im Gegensatz zum Metall ist bei Halbleitern und Isolatoren das Valenzband vollständig gefüllt und durch eine Bandlücke (verbotene Zone) vom Leitungsband getrennt. Zwischen den zwei Klassen wird dabei durch die Größe der Bandlücke unterschieden. Der Bandabstand bei Halbleitern beträgt bis zu 3 eV. Da es, bis zu dieser Energie möglich ist, dass Elektronen durch thermische Anregung das Valenzband verlassen und im Leitungsband zur Leitfähigkeit des Festkörpers beitragen. Bei einem Bandabstand oberhalb von 3 eV ist das Material isolierend, da Elektronen die Bandlücke kaum thermisch überwinden können. Für intrinsische Halbleiter liegt die Fermienergie in etwa mittig der Bandlücke, da es bei einer bestimmten Temperatur gleich viele Elektronen im Leitungsband wie Löcher im Valenzband gibt. Durch Zugabe von Fremdatomen oder durch Defekte im Material kann es zur Dotierung des Halbleiters kommen. Dadurch werden Elektronen oder Löcher in das Material eingebracht, die die Leitfähigkeit verbessern. Je nach eingebrachter Spezies wird von n-Halbleitern (Elektronen) oder p-Halbleitern (Löchern) gesprochen.

Parallel zum Bändermodell in Festkörpern ist es auch möglich, die elektronische Struktur von Flüssigkeiten zu beschreiben. Dabei sind Elektrolyte für diese Arbeit von besonderem Interesse. Falls in wässrigen Elektrolyten ein reversibles Einelektronenredoxpaar vorliegt, ergeben sich durch den Einfluss der Solvationshülle zwei Zustandsbereiche: der reduzierte (E_{Red}) und der oxidierte (E_{Ox}). Diese Zustände sind nicht diskret, da sie durch die Fluktuation der Solvationshülle eines lokalisierten Elektronenzustandes entstehen; sie werden daher mit einer Gauß-Funktion beschrieben. Der reduzierte Zustand gibt die energetische Besetzung des besetzten Zustandes an, der oxidierte Zustand wird durch die Zustandsdichte des unbesetzten Zustandes beschrieben. Zwischen diesen beiden Zuständen liegt das Redoxpotential (E_{Redox}), das als Äquivalent zur Fermienergie in Festkörpern betrachtet werden kann. Die hier angenommene Zustandsdichte kann nicht auf Mehrelektronentransfer-Redoxpaare übertragen werden.[26]–[30]

2.2 Die Kontaktbildung zwischen zwei Materialien

Mit dem zuvor beschriebenen Modell lassen sich die elektronischen Eigenschaften im Volumen eines Materials beschreiben. Hinzu kommen noch die elektronischen Eigenschaften von Ober- und Grenzflächen. Dabei werden im Folgenden exemplarisch der Kontakt Metall/Halbleiter sowie der Kontakt Halbleiter/Elektrolyt vorgestellt. Da in dieser Arbeit die Lochleitfähigkeit relevant ist, wurde für beide Modelle ein p-Halbleiter gewählt.

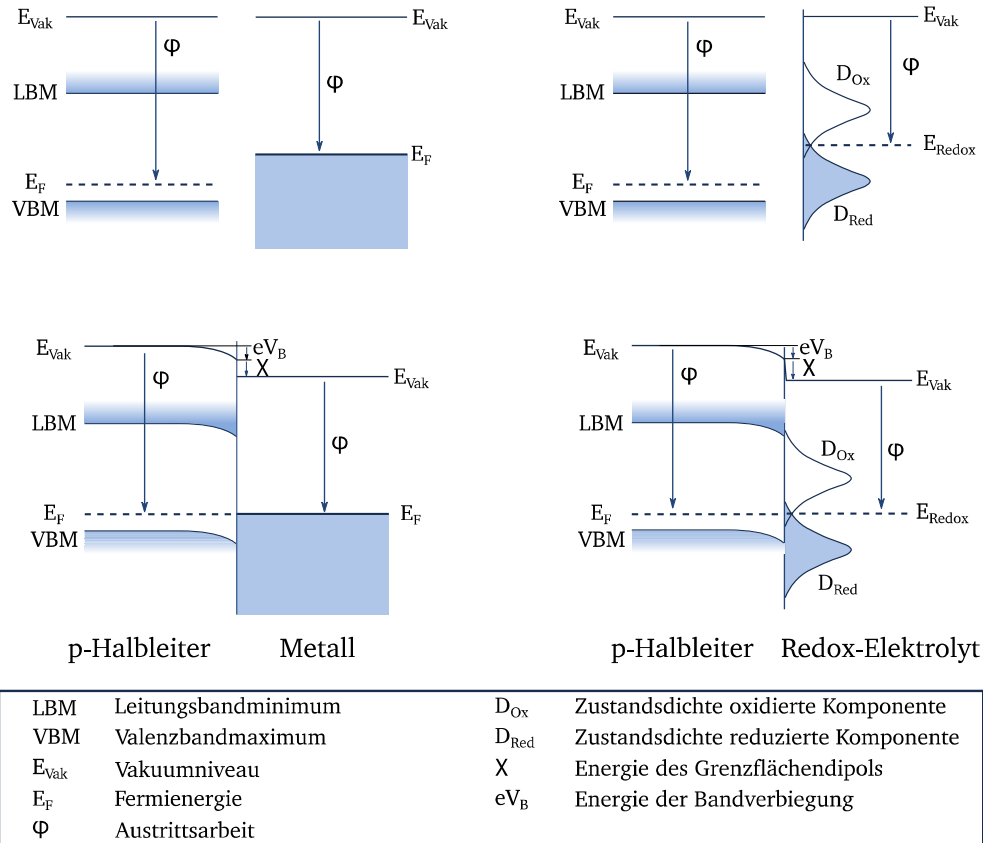


Abbildung 4: Energiebanddiagramm von einem Metall und Elektrolyten vor und nach Kontakt mit einem p-Halbleiter. Links ist der Schottky-Kontakt zwischen einem p-Halbleiter und einem Metall abgebildet, rechts der Kontakt zwischen einem p-Halbleiter und einem Einelektronenredoxpaar-Elektrolyten.

Der Kontakt Metall/Halbleiter wird als Schottky-Kontakt bezeichnet. Werden ein Metall und ein Halbleiter in Kontakt gebracht, kommt es an der Grenzfläche zu einem Angleichen der Fermienergie. Dabei werden zwischen dem Metall und dem Halbleiter Ladungsträger ausgetauscht. Im Falle eines p-Halbleiter/Metall-Kontaktes, bei dem $\phi_M < \phi_{\text{HL}}$ gilt, fließen Elektronen vom Halbleiter in das Metall und verarmen dadurch den Halbleiter an der Grenzfläche. Dieser Vorgang führt zu einer Bandverbiegung im Halbleiter, die als Raumladungszone

bezeichnet wird. Die Zunahme an Elektronen auf Seiten des Metalls hat aufgrund der hohen Ladungsträgerkonzentration im Metall keine Auswirkungen auf die Bandstruktur. Bei einem idealen Metall/Halbleiter-Kontakt resultiert nur die bereits angesprochene Bandverbiegung. In der Realität kann es an Grenzflächen zudem noch zu chemischen Reaktionen, der Diffusion von Atomen, der Bildung von Legierungen sowie Strukturdefekten aufgrund unterschiedlicher Gitter usw. kommen. Diese Effekte können zu einem Grenzflächendipol führen, der in einer Stufe im Vakuumniveau an der Grenzfläche resultiert und dadurch die Bandverbiegung verändert. Dieser Fall des Schottky-Kontaktes ist in Abbildung 4 dargestellt.[30]–[32]

Eine ähnliche Grenzfläche bildet sich beim Kontakt eines Halbleiters und eines Elektrolyten (siehe Abbildung 4). Die dabei ablaufenden Prozesse sind vergleichbar zu denen eines Schottky-Kontaktes. Dabei werden wie zuvor Ladungsträger über die Grenzfläche ausgetauscht und damit die Fermienergie an das Redoxpotential angeglichen. Auf Seiten des Halbleiters werden mobile Elektronen oder Löcher bewegt, während im Elektrolyten hydratisierte Ionen das Potential ausgleichen. Diese Ionen ordnen sich an der Grenzfläche zum Halbleiter an und bilden dort, vergleichbar mit der Raumladungszone, eine sogenannte elektrochemische Doppelschicht. Auch an dieser Grenzfläche kann es zu chemischen Bindungen und Strukturdefekten kommen und somit zur Ausbildung eines entsprechenden Grenzflächendipols.[28], [30], [33]

2.3 Thermodynamische Betrachtung von Grenzflächenprozessen

Der zuvor behandelte Fall des Halbleiter/Elektrolyt-Kontaktes beschreibt die Situation ohne angelegte Spannung. In der Anwendung wird zwischen dem Halbleiter und dem Elektrolyt ein externes Feld angelegt, um den Ladungstransfer über die Grenzfläche zu begünstigen. Dies ist nötig, um Reaktionsprozesse an der Elektrodenoberfläche zu bewirken. Ob dort eine elektrochemische Reaktion abläuft, kann über die freie Reaktionsenthalpie G bestimmt werden, siehe Gleichung (1).

$$G = -nFE_{\text{Redox}} \quad (1)$$

Dabei stehen F für die Faraday-Konstante und n für die Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen. Für $G < 0$ gilt, dass eine Reaktion freiwillig ablaufen kann. Durch etwaige Reaktionen an der Elektrodenoberfläche verändern sich die Konzentrationen des Redoxpaares im Elektrolyten und somit auch das Redoxpotential. Um diese zu bestimmen, wird die Nernst-Gleichung herangezogen, vgl. Gleichung (2).

$$E_{Redox} = E_0 + \frac{RT}{nF} * \ln\left(\frac{a_{ox}}{a_{red}}\right) \quad (2)$$

Hierbei ist E_0 das Standardpotential der Reaktionspartner, a die Aktivität des Redoxpaares, T die Temperatur und R die universelle Gaskonstante. Das Standardpotential wird immer in Bezug auf die Standardwasserstoffelektrode angegeben, die den Nullpunkt markiert. Für das Standardpotential gilt, je größer umso nobler ist ein Metall. Diese Werte können in Tabellenbüchern nachgeschlagen werden.[34]

Die Nernst-Gleichung beschreibt das Potential an einer Elektrode im Gleichgewichtsfall und ohne einen Stromfluss. Dennoch kommt es durch die Reaktion an der Elektrodenoberfläche zu einem anodischen und einem kathodischen Strom, die sich ausgleichen. Der Betrag aus diesen beiden Teilstromdichten wird als Austauschstromdichte j_0 bezeichnet.[27], [30], [35]–[37]

2.4 Kinetische Betrachtung von Grenzflächenprozessen

Um die Reaktionsprozesse an der Grenzfläche zwischen Metall und Elektrolyten genauer zu verstehen, wird die Kinetik des Ladungsträgertransfers betrachtet. Die Butler-Volmer-Gleichung beschreibt diesen Ladungsträgertransfer für eine Reaktion, siehe Gleichung (3).

$$j = j_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_D\right) - \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) n F}{RT} \eta_D\right) \right) \quad (3)$$

Sie beschreibt die Veränderung der Stromdichte in Abhängigkeit zur Austauschstromdichte j_0 , sowie zum Durchtritts- bzw. Symmetriefaktor α bei einer Durchtrittsüberspannung η_D . Der Durchtrittsfaktor beschreibt dabei die Symmetrie der Energiebarriere für die Hin- und die Rückreaktion und liegt zwischen 0 bis 1, wobei 0,5 eine symmetrische Barriere bedeutet. Mit der Überspannung wird der Unterschied zwischen dem Elektroden- und dem Gleichgewichtspotential an einer Elektrode bezeichnet, der aus einer Elektrodenreaktion resultiert. Dieser Unterschied ist als Hemmung der Reaktion zu begreifen und kann durch unterschiedliche Ursachen beeinflusst werden. Dabei beschreibt die Butler-Volmer-Gleichung den Einfluss der Durchtrittsüberspannung η_D . Andere Ursachen für eine Hemmung liegen in der Diffusions- sowie der Reaktionsüberspannung.

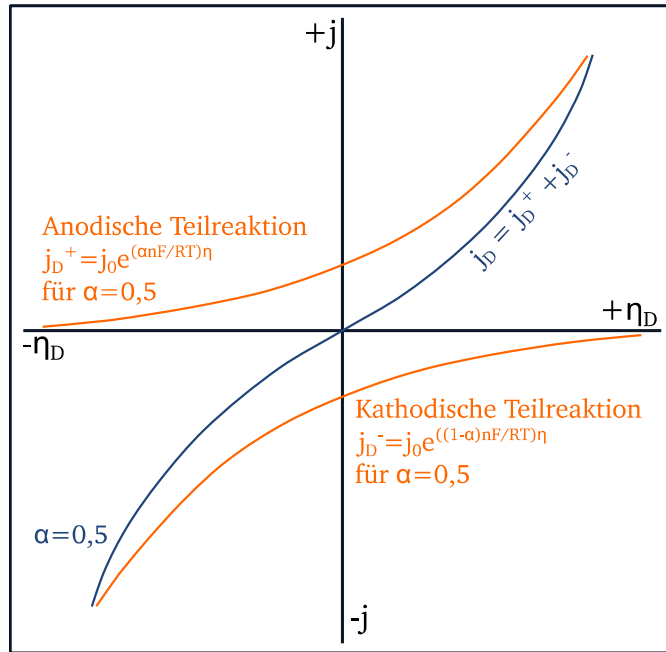


Abbildung 5: Graphische Darstellung der Butler-Volmer-Gleichung für die anodische und kathodische Teilreaktionen für $\alpha = 0,5$.

Für hohe anodische oder kathodische Überspannungen (größer 100 mV) kann die Gleichung (3) auf den anodischen bzw. kathodischen Anteil der Butler-Volmer-Gleichung reduziert werden. Veranschaulicht wird dies in Abbildung 5. Gleichung (4) zeigt exemplarisch den Anteil für die anodische Teilreaktion.

$$j = j_0 \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \quad (4)$$

Wird diese Gleichung in die Form $\eta = a + b \ln(j)$ gebracht, wird die sogenannte Tafel'sche Geradengleichung erhalten, siehe Gleichung (5).

$$\eta = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln(j_0) + \frac{RT}{\alpha n F} \ln(j) \quad (5)$$

Über diese Darstellung könne sowohl der Durchtrittsfaktor α als auch die Durchtrittsstromdichte j_0 und daraus der reaktionsbestimmende Schritt an einer Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche ermittelt werden. In der Realität erweist sich dies meist als schwierig, da u. a. die anderen Überspannungsbeiträge (Diffusions- und Reaktionsüberspannung) das Ergebnis verändern.[27], [30], [35]–[37]

2.5 Die elektrochemische Doppelschicht

Im Folgenden soll genauer betrachtet werden, was an der Grenze zwischen einem Metall oder einem Halbleiter zum Elektrolyten passiert. Wie in Kapitel 2.2 ausgeführt, kommt es beim Kontakt eines Halbleiters oder Metalls zum Elektrolyten aufgrund der Anpassung des elektrochemischen Potentials zwischen Elektrode und Elektrolyt zur Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht.

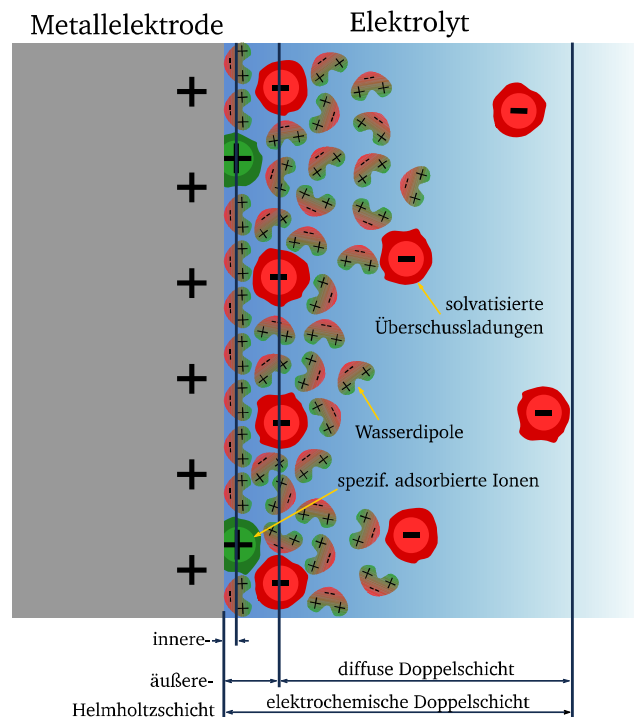


Abbildung 6: Darstellung einer elektrochemischen Doppelschicht an einer Metallelektrode im Kontakt zu einem Elektrolyten.

Dieses Verhalten ist für eine elektrochemische Doppelschicht schematisch in Abbildung 6 dargestellt. Die Wassermoleküle des Elektrolyten richten sich entsprechend ihres Dipols aus und bilden, zusammen mit spezifisch adsorbierten Ionen, die innere Helmholtzschicht. Darüber bildet sich eine Schicht aus Überschussladungsträgern in Form von Ionen, die je nach Elektrodenpotential gegensätzlich geladen sind. Dazwischen befinden sich unorientierte, ungeordnete Wassermoleküle. Diese beiden Abschnitte bilden zusammen die äußere Helmholtzschicht. Durch diese wird ein Großteil des Elektrodenpotentials ausgeglichen, der Rest erfolgt über die diffuse Doppelschicht, in der sich Überschussladungsträger in erhöhter Konzentration, jedoch ungeordnet, befinden. Zudem kann es an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt zu einer Reaktion und dadurch zu spezifisch adsorbierten Ionen

kommen. Die Gesamtheit der elektrochemischen Doppelschicht kann physikalisch als Kondensator begriffen werden.[27], [28], [38], [39]

Je nach Höhe des angelegten Potentials kommt es zusätzlich zur Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht zu unterschiedlichen Reaktionen an der Elektrodenoberfläche. Dazu gehört unter anderem die Reduktion bzw. Oxidation der Metalloberfläche, die Sauerstoff- bzw. Wasserstoffentwicklungsreaktion oder die Korrosion. Damit diese Prozesse ablaufen können, muss ein Ladungstransport über die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt sowie durch die elektrochemische Doppelschicht stattfinden, die dadurch dynamisch verändert wird. In einem Potentialbereich, in dem keine Reaktionsprozesse ablaufen und damit auch kein Ladungstransfer stattfindet, ist es möglich, über die Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht die elektrochemische aktive Oberfläche (engl.: *ElectroChemical Active Surface Area*, kurz: *ECSA*) zu bestimmen. Für die Bestimmung der differentiellen Doppelschichtkapazität C_{DS} gilt:

$$C_{DS} = \frac{dQ}{d\varphi} \quad (6)$$

$$i = \frac{dQ(\varphi)}{dt} \quad (7)$$

Dabei ist i der Strom abhängig von der Ladung Q über die Zeit t beim Potential φ . Zusammen ergibt sich daraus die Gleichung, aus der sich die differentielle Doppelschichtkapazität bestimmen lässt.

$$i = C_{DS} \frac{d\varphi}{dt} \quad (8)$$

Mittels des C_{DS} -Wertes kann über eine spezifische Kapazität C_S die elektrochemische Oberfläche berechnet werden. Dafür gilt:

$$ECSA = \frac{C_{DS}}{C_S} \quad (9)$$

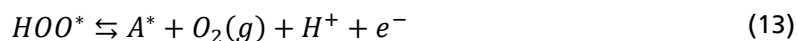
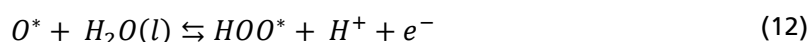
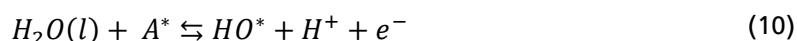
Für die spezifische Kapazität ist hierbei ein Literaturwert für die Doppelschichtkapazität eines vergleichbaren Katalysators mit ideal flacher Oberfläche nötig. In der Literatur liegen diese Werte laut McCrory et al.[40] zwischen 0,022–0,130 mF.[36], [41] Problematisch ist hierbei die Verwendung einer spezifischen Kapazität unabhängig von dem zu charakterisie-

renden Katalysatormaterial, den verwendeten Elektrolyten und dem genutztem Potential.[42]

2.6 Die Sauerstoffentwicklungsreaktion

Die Wasserspaltung besteht aus zwei Teilreaktionen: der Wasserstoff- und der Sauerstoffentwicklungsreaktion. Beide sind durch einen Elektronentransfer miteinander gekoppelt. Um eine Reaktion unabhängig von der Gegenreaktion zu betrachten, werden die zwei Teilreaktionen in Halbzellen aufgeteilt. Messtechnisch geschieht dies durch den Einsatz der sogenannten Drei-Elektroden-Anordnung. Diese wird in Kapitel 4.5 näher erläutert.

Für diese Arbeit von besonderem Interesse ist die Sauerstoffentwicklungsreaktion. Rossmeisl et al.[43] beschreiben den Mehrelektronen-Transferprozess für eine pH-neutrale Lösung mit den folgenden Gleichungen (10)–(13):



In den Gleichungen wird das beteiligte Oberflächenatom des Katalysators als A bezeichnet und alle Spezies, die mit einem $*$ gekennzeichnet sind, sind an dieses gebunden. Über den damit beschriebenen Vierelektronentransferprozess wird ein Sauerstoffmolekül O_2 vom Wasser abgespalten. Jeder Reaktionsschritt läuft mit einer bestimmten Reaktionsenthalpie ab, die für einen idealen Katalysator bei jedem Schritt gleich groß ist. Für die Sauerstoffentwicklungsreaktion liegt dieser Wert bei 1,23 eV. In der Realität ist das benötigte Potential für die verschiedenen Reaktionsschritte unterschiedlich, der Schritt mit der größten Reaktionsenthalpie wird als ratendominierender Schritt bezeichnet und bestimmt die Größe des Überpotentials. Interessanterweise sind die gemessenen Werte für das Überpotential bei Edelmetallkatalysatoren im Vergleich zu kalkulierten Werten für das Photosystem II deutlich größer.[25]

Sowohl die Elektrolyse an einem Katalysator als auch im Photosystem II werden durch einen Vierelektronentransferprozess beschrieben, unterscheiden sich aber in der Anzahl an involvierten Atomen an der Sauerstoffentwicklungsreaktion. Nach Rossmeisl et al.[43] läuft

die Bildung des Sauerstoffmoleküls an Katalysatoren an einem Oberflächenatom ab. Im Vergleich dazu ist bei der OER im Photosystem II ein Mangankomplex involviert, der von Aminosäuren umgeben ist. Diese Umgebung könnte für die niedrigere Überspannung im Photosystem II verantwortlich sein. Beispielsweise wird diskutiert, dass das System seine Entropie durch Selbstorganisation dynamisch verändern könnte und damit die OER begünstigt wird.[25], [44]–[46]

3 Katalysatoren für die OER und die Rolle von Manganoxid

Dieses Kapitel soll es dem Leser ermöglichen, die folgenden Ergebnisse in den Kontext der Literatur einzuordnen und einen Überblick über das weite Feld der elektrochemischen Wasserspaltung sowie der Manganoxide zu erhalten. Aufgrund des Umfangs der Vorarbeiten in den letzten Jahrzehnten wird sich in dieser Einführung auf eine grobe Zusammenfassung der Entwicklungen im Bereich der Sauerstoffentwicklungsreaktion von Übergangsmetalloxiden in alkalischem Medium beschränkt. Dabei liegt der besondere Fokus dieser Arbeit auf der Rolle des Übergangsmetalloxides Manganoxid sowie dessen Eigenschaften.

3.1 Überblick über die Katalysatoren für die Sauerstoffentwicklungsreaktion

Bereits in den frühen 1970er Jahren stieg das Interesse an Übergangsmetalloxidkatalysatoren für die elektrochemische Wasserspaltung. Diese waren im Vergleich zu konventionellen Edelmetallkatalysatoren kostengünstig und somit für die Industrie von Interesse.[47], [48] Im Bereich der Manganoxide waren Morita et al.[49]–[51] und Naumann et al.[52] eine der ersten, die diese systematisch für den Einsatz als OER-Katalysator untersuchten. Während Naumann et al. in sauren Lösungen arbeiteten, befassten sich Morita et al. mit den Eigenschaften in alkalischem Medium. Dabei untersuchten Letztere nicht nur die katalytische Aktivität, sondern auch die Grenzflächenprozesse zwischen Manganoxid und dem darunterliegenden Substrat.

In den darauffolgenden Jahren gab es eine Vielzahl von Veröffentlichungen zu unterschiedlichen Übergangsmetalloxiden und verschiedensten Konzepten über die elektrochemische Wasserspaltung. Matsumoto et al.[53] fassten diese 1986 in einem Übersichtsartikel zusammen, wobei sie zeigten, dass RuO_2 und IrO_2 die geringsten Überspannungen (0,23–0,30 V bzw. 0,27–0,50 V) bei 10 mA/cm^2 aufweisen, dicht gefolgt von Nickel(0,25–0,30 V)- oder Kobalt(0,35–0,40 V)-haltigen Metalloxiden. Mangan(0,47 V)-, Eisen- und Bleioxidverbindungen zeigten schon damals höhere Überspannungen. Matsumoto et al. verwiesen in dieser Veröffentlichung darauf, dass der einfache Vergleich von Katalysatoren nur im Hinblick auf die chemische Zusammensetzung kein vollständiges Bild liefert. Bereits zu dieser Zeit war klar, dass Leitfähigkeit, Oberflächenstruktur und Bindungsstärke zwischen Metall und Sauerstoff einen Einfluss auf die Kinetik der Sauerstoffentwicklungsreaktion haben.

Das Ziel der Forschung ist es seitdem, aus den erhaltenen Erkenntnissen Rückschlüsse zu ziehen, die es erlauben, Vorhersagen für mögliche andere Katalysatorsysteme zu treffen.[48] Ein Konzept zur Vorhersage stellt die Auftragung über eine Volcano-Darstellung dar. Dabei werden verschiedene physikalische Größen, wie freie Enthalpie, Bindungsstärke der Metall-Hydroxid-Bindungen usw. über die gemessene Überspannung unterschiedlicher Übergangsmetalloxide aufgetragen. Auf diese Weise werden Zusammenhänge sichtbar gemacht und es wird versucht, Vorhersagen über neue Materialsysteme zu treffen.[54], [55]

In den ersten Dekaden der 2000er wurde weiter an den verschiedenen Einflussgrößen auf die katalytische Aktivität geforscht. Unter anderem wurden die Oberflächenbeschaffenheit, die Katalysatormorphologie und gemischte Metalloxidkatalysatoren intensiver studiert. Außerdem zeigte sich, dass nicht nur die chemische Zusammensetzung die Aktivität beeinflusst, sondern auch die Kristallstrukturen eine entscheidende Rolle spielen.[40], [56]–[61]

Trotz der Untersuchungen einer Vielzahl von Katalysatoren treten beim Vergleich der Messergebnisse einige Probleme auf. Ein dabei nach wie vor viel diskutiertes Thema ist die Bestimmung der elektrochemischen Oberfläche und damit die Quantifizierung der Aktivität von Katalysatoren. Bis heute liegt dafür keine einheitliche Methode vor, was den Vergleich zwischen den unterschiedlichen Katalysatoren schwierig gestaltet. Bereits Trassati et al.[41] diskutierten 1991 mögliche Methoden zur Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche von Katalysatoren. Einige Methoden, wie z. B. die Bestimmung der Menge an adsorbiertem Wasserstoff oder oxidierten Oberflächenspezies an der Katalysatoroberfläche während der elektrochemischen Messungen, erwiesen sich als recht genau, sind aber in ihrer Einsetzbarkeit auf einige Metalle bzw. Metalloxide beschränkt.[41], [62] Auch Methoden wie die Brunauer-Emmett-Teller(kurz: *BET*)-Methode, bei der die Oberfläche durch Gasadsorption bestimmt wird, sind nur begrenzt anwendbar. Flache, nicht poröse Katalysatoren besitzen meist eine zu geringe Oberfläche, um dieses Verfahren anzuwenden.[63] Im Gegensatz dazu kann die aktive Oberfläche über die elektrochemische Messung der Doppelschichtkapazität prinzipiell bei jedem Katalysator bestimmt werden. Allerdings besitzt diese Methode eine hohe Messunsicherheit. McCrory et al.[40] berichten, dass dieser Wert eine Ungenauigkeit im Bereich einer Größenordnung hat. Veranschaulicht wird dieses Normierungsproblem von Katalysatoren in der Veröffentlichung von Jung et al.; dabei werden unter anderen Nickel-, Kobalt-, Mangan- und Iridium-haltige Katalysatoren auf ihre katalytische Aktivität untersucht und über die geometrische Fläche sowie über BET-Messungen sowie über die Doppelschichtkapazität normiert. Der Vergleich der auf diese Weise gewonnenen Daten zeigt keinen eindeutigen Trend für die die BET-Messung oder über die Doppel-

schichtkapazität normierten Effizienzen. Wird Mn_3O_4 mit IrO_2 oder RuO_2 verglichen und über die Doppelschichtkapazität normiert, erreicht das Manganoxid eine höhere Stromdichte als die Edelmetallkatalysatoren. Wird hingegen auf die geometrische Fläche normiert, weisen die Edelmetallkatalysatoren eine drei bis fünf Mal höhere Stromdichte bei selbem Potential auf als Mn_3O_4 . Dies veranschaulicht, dass in der Fachwelt weiterhin über das Thema und mögliche Ansätze zur Bestimmung der katalytisch aktiven Oberfläche diskutiert werden wird.[64], [65]

Den aktuellen Stand bei Übergangsmetalloxiden und insbesondere für Manganoxid fassten 2017 Tahir et al.[66] in einem Übersichtsartikel zusammen. Für Nickel- und Kobalt-Mischoxide werden, je nach Herstellung und Struktur, bereits Überspannungen von unter 300 mV bei einem Potential von 10 mA/cm^2 erreicht. Im Vergleich dazu besitzt der Edelmetallkatalysator IrO_2 laut McCrory et al. eine Überspannung von $\sim 320 \text{ mV}$ bei 10 mA/cm^2 . [40] Die Stabilität dieser Katalysatoren beschränkt sich allerdings meist auf alkalische Elektrolyte. Im Gegensatz dazu ist Manganoxid ein Katalysatormaterial, das über einen weiten pH-Wert-Bereich stabil ist.

3.2 Manganoxid und seine Rolle bei der OER

Manganoxid ist das zehnthäufigste Element der Erdkruste und kommt in der Natur meist in einer der drei Oxidationsstufen 2+, 3+ und 4+ vor. Daraus resultieren über 30 unterschiedliche Mineralien, die aus Manganoxid oder -hydroxid bestehen.[15], [67], [68] Die Manganoxide erfüllen weiterhin die für Übergangsmetallkatalysatoren geforderten Eigenschaften, dass sie aufgrund des großen Vorkommens günstig und elektrochemisch stabil sind. Letzteres lässt sich anhand des Pourbaix-Diagramms für Manganoxid überprüfen (siehe Abbildung 7).[69] Es zeigt, dass die Sauerstoffentwicklungsreaktion fast ausschließlich im Bereich der MnO_2 -Phase stattfindet.

Manganoxiddkatalysatoren wurden für die elektrochemische Sauerstoffentwicklungsreaktion in Hinblick auf ihre Aktivität und Stabilität untersucht und damit möglichen Einsatzgebiete evaluiert.[70]–[75] Dazu wurden sie auf unterschiedlichste Weisen hergestellt und danach sowohl in sauren, neutralen als auch alkalischen Elektrolyten analysiert. Im Rahmen dieses Literaturüberblicks wird nicht auf die erreichten Effizienzen eingegangen, da der Vergleich von unterschiedlich präparierten Katalysatoren aus den oben genannten Normierungsproblemen grundsätzlich schwierig ist.[76]

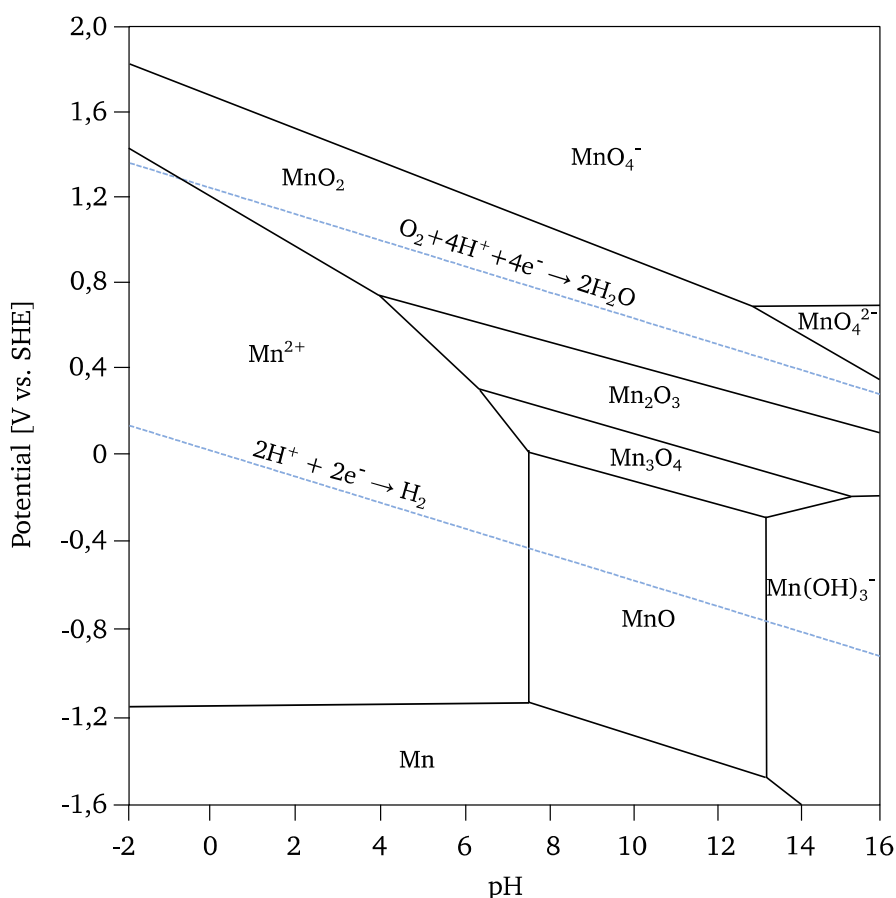


Abbildung 7: Pourbaix-Diagramm für Mangan bei 25 °C, mit den Halbzellenreaktionen für Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung (gepunktete Linien). Abgewandelte Darstellung einer Abbildung aus Quelle [77].

Für die rein qualitative Analyse von Manganoxid als Elektrokatalysator für die OER besteht ein grundsätzlicher Konsens über die aktive Spezies für die Wasserspaltungsreaktion. Diese besteht im Wesentlichen aus den $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ -Phasen.[48], [49], [78]–[80], was den im Photosystem II involvierten Manganoxidoxidationsstufen entspricht. Dabei erweisen sich diejenigen Phasen von besonderem Interesse, in denen die $[\text{MnO}_6]$ -Oktaeder in tunnel- oder lagenstrukturierten Kristallgittern angeordnet sind, wie z. B. das tunnelkoordinierte Manganoxid Hollandit oder das lagenstrukturierte Manganoxid Birnessit.[25], [81], [82] Diese wurden bisher systematisch im neutralen pH-Bereich untersucht. Die tunnel- oder lagenstrukturierten $[\text{MnO}_6]$ -Oktaeder zeigten dabei eine höhere katalytische Aktivität als die in 3D-Netzwerken angeordneten Strukturen. Interessant dabei ist, dass sich Kalzium sowie andere Alkali- und Erdalkalitionen in die $[\text{MnO}_6]$ -Struktur einbauen können. In der Natur ist das für einen Großteil der Manganoxide bekannt.[82] Im Labor wurde der Einbau

von Lithium in alkalischen Elektrolyten beobachtet.[83] Für neutrale Elektrolyte wurde für Birnessit der Einbau von diversen Kationen untersucht. Dabei wurde mit Kalzium die höchste Aktivität erzielt, gefolgt von Strontium, dann Kalium und abschließend Magnesium.[84] Auch in weiteren Publikationen wurde der positive Einfluss auf die elektrokatalytische Aktivität durch den Einbau von Kationen in lagen- sowie in tunnelkoordinierte Mangankomplexe beobachtet.[81], [85] Dies könnte die Bildung von Dioxid an der Katalysatoroberfläche begünstigen.[74], [81], [84], [86], [87] Damit scheint der Einbau von Kationen eine Stell- schraube zur Verbesserung der elektrokatalytischen Aktivität von Manganoxiden zu sein.

4 Experimentelle Methoden und Durchführung

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die praktischen Seiten der Arbeit. Zunächst werden die experimentellen Abläufe mit Beginn der Probenpräparation bis hin zur Messung im Detail erläutert. Hierfür werden die unterschiedlichen Messaufbauten und Apparaturen beschrieben. Dazu zählen zum einen das Daisy-Fun (**D**armstädter **I**ntegriertes **S**ystem für fundamentale **U**ntersuchungen)[88], das unterschiedliche Präparations- und Analysekammern besitzt. Zum anderen fallen darunter Aufbauten zur elektrochemischen, spektroskopischen und elektronischen Charakterisierung.

4.1 Probenpräparation

Für diese Arbeit wurden Katalysatorschichten aus Manganoxid mittels reaktiver Kathodenzerstäubung hergestellt und anschließend vermessen. Die dafür genutzten unterschiedlichen Substrate wurden vor der Beschichtung gereinigt. In Tabelle 1 sind die verschiedenen Substratarten nach Hersteller und Art der Vorbehandlung gelistet.

Tabelle 1: Übersicht über die Hersteller der genutzten Substrate und die Reinigungsprozedur.

Substratmaterial	Hersteller	Reinigung im Ultraschallbad	Zwischenschicht	RF-Plasma-Behandlung
Ti-Blech	Alfa Aesar 99,2% Reinheit	10 min Aceton 10 min Isopropanol	-	10 min 5 W
ITO	Alineason	10 min Aceton 10 min Isopropanol	50 nm Au	1 min 5 W
Edelstahl 1.4301 X5CrNi18-10		Poliert bis 0,05 μm 10 min Aceton 10 min Isopropanol	-	10 min 5 W
Ta-Blech	Alfa Aesar 99,2% Reinheit	10 min Aceton 10 min Isopropanol	-	10 min 5 W
Au-Ronden	Schiefer & Co., 99,9% Reinheit	Poliert bis 0,05 μm 10 min Aceton 10 min Isopropanol	Für SERS geätzt Details siehe Quelle [29]	1 min 5 W
Kalk-Natron- Glas	Alineason	10 min Aceton 10 min Isopropanol	-	1 min 5 W

Die Goldronde und der austenitische rostfreie Stahl wurden mittels Schleifpapier, Poliermatten und Poliersuspension von Bühler auf $0,5\text{ }\mu\text{m}$ poliert. Sowohl die polierten als auch die nicht polierten Substrate wurden jeweils mit Aceton (Carl Roth; Reinheit $\geq 99,8\%$) und Isopropanol (Carl Roth; Reinheit $\geq 99,8\%$) 10 min im Ultraschallbad gereinigt und anschließend im Stickstofffluss getrocknet. Im Anschluss daran wurden die Substrate in das Vakuumsystem Daisy-Fun eingeschleust und in der Depositionskammer (engl.: *Physical Vapor Deposition*, kurz: PVD) abschließend mit einem Radiofrequenz(kurz: RF)-Plasma gereinigt. Dazu wurde ein 300 W RF-Generator von Seren IPS mit einem Argon-Gasfluss von 20 sccm bei einem Druck von 0,03 mbar genutzt. Die Abscheidung der Manganoxidschichten erfolgte, wie im folgenden Abschnitt 4.3 beschrieben, mittels reaktiver Kathodenzerstäubung. Als Targetmaterial wurde ein Mangantarget von Kurt J. Lesker mit einer Reinheit von 99,95 % genutzt. Um unterschiedliche Manganoxidstöchiometrien zu erzielen, wurde der Gasfluss variiert. Für die MnO-Phase wurden 0,5 % Sauerstoff zugeführt, für MnO₂ waren es 2 %. Der Gesamtgasfluss aus Argon und Sauerstoff betrug 20 sccm bei einem Druck von 0,03 mbar. Die Abscheidezeit für $\sim 8\text{ nm}$ Schichtdicke betrug für MnO 4 min und für MnO₂ 32 min bei Raumtemperatur, der Abstand zwischen dem Target und den zu beschichtenden Substraten betrug 20 cm. Die so präparierten Schichten wurden im Anschluss mit unterschiedlichen Analysemethoden charakterisiert.

4.2 Das integrierte System Daisy-Fun

Das Daisy-Fun-Labor besteht aus einem integrierten UltraHoch-Vakuum(kurz: UHV)-System, das es ermöglicht, Proben zu präparieren und zu charakterisieren, ohne dass die Probenoberfläche Kontakt zu Luft oder anderen Gasen hat. Der Aufbau des Systems ist in Abbildung 8 dargestellt. In diesem System wurden die Schichten durch Kathodenzerstäubung abgeschieden und anschließend mittels Photoelektronenspektroskopie analysiert. Die Präparation der Schichten erfolgte in der PVD-Kammer, in welche die Proben über eine separate Schleuse oder direkt aus dem angrenzenden UHV-System transferiert werden können. Die PVD-Kammer bietet zwei Möglichkeiten, dünne Schichten herzustellen: zum einen durch Kathodenzerstäubung, zum anderen mittels thermischen Verdampfens. Durch die angrenzenden Transferbereiche, die als ‚Tube‘ (Vakuummöhre) und ‚UFO‘ (zentraler Verteiler) bezeichnet werden, kann die Probe unter UHV-Bedingungen in die Photoelektronenspektroskopiekammer (XPS/UPS) gebracht werden. In den Transferbereichen und Analyse-kammern herrscht jeweils ein Basisdruck von mindestens 10^{-9} mbar. In der PVD-Kammer beträgt der Druck 10^{-7} – 10^{-8} mbar.

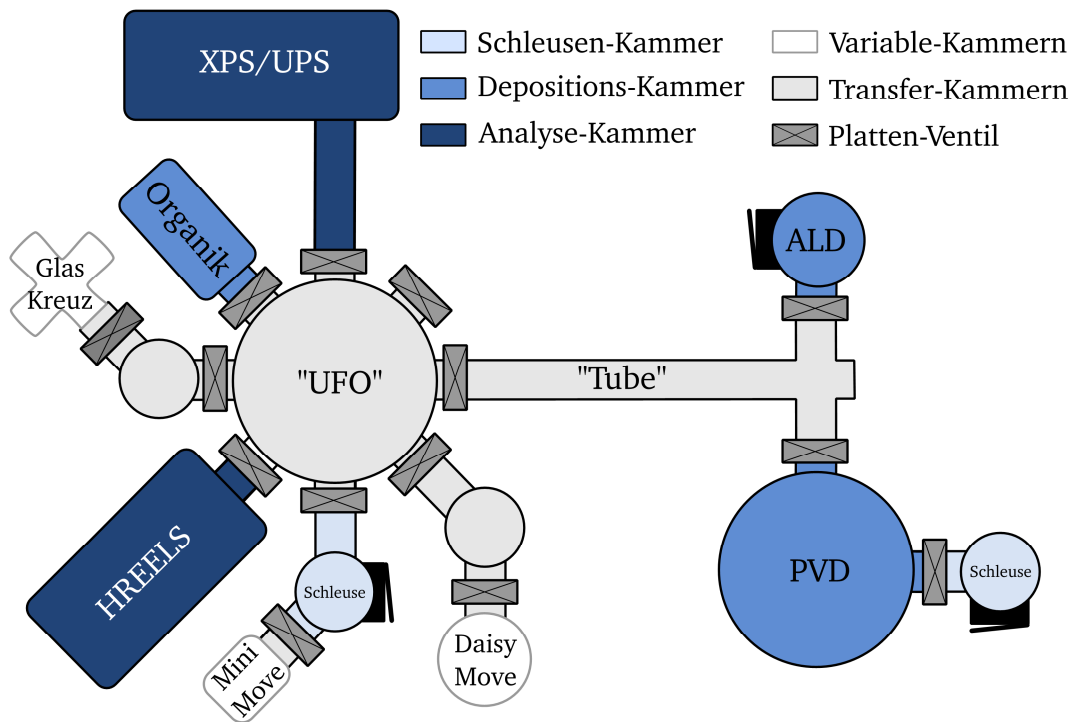


Abbildung 8: Schematischer Aufbau des Darmstädter Integrierten Systems für Fundamentale Untersuchungen (Daisy-Fun). Die Analyse-kammern sind in dunkelblau und die Depositionskammern in hellblau dargestellt.

4.3 Kathodenzerstäubung

Die Kathodenzerstäubung gehört zur Gruppe der physikalischen Gasphasenabscheidung (engl.: *Physical Vapor Deposition*, kurz: *PVD*) und dient der Herstellung dünner Schichten. Durch thermische Energie oder beschleunigte Teilchen werden Atome, Ionen oder Partikel von einem Material gelöst und gehen in die Gasphase über. Auf dem Substrat bildet sich aus der Gasphase eine Schicht. Eine Unterart des PVD-Verfahrens ist die Kathodenzerstäubung. Bei dieser werden Gasatome in einem Plasma oberhalb des Targets ionisiert und auf das Target beschleunigt. Durch die Kollision mit diesem werden Teilchen aus dem Targetmaterial gelöst und am Substrat adsorbiert. Die Magnetron-Kathodenzerstäubung ist eine Spezialform der Kathodenzerstäubung, bei der zusätzlich zum elektrischen, ein magnetisches Feld genutzt wird, schematisch in Abbildung 9 gezeigt. Dieses sorgt für einen spiralförmigen Weg der Elektronen im Plasma und erhöht damit die Anzahl an Stößen zwischen Elektronen und Gasteilchen. Dadurch werden mehr Gasteilchen ionisiert und somit die Ausbeute erhöht. Als Sputtergas werden hauptsächlich Edelgase, wie z. B. Argon, verwendet, die durch ihre niedrige Reaktivität einen geringen Einfluss auf das abzuscheidende Material haben. Zum Edelgas können auch andere Gase in den Prozess eingebunden wer-

den, um die Materialkomposition während der Abscheidung zu beeinflussen. In diesem Fall wird der Prozess als reaktive Kathodenzerstäubung bezeichnet. Üblicherweise werden dazu Gase wie z. B. Sauerstoff oder Stickstoff genutzt. Diese reagieren mit den herausgelösten Targetteilchen und bilden mit ihnen auf der Substratoberfläche Oxide oder Nitride.[89]

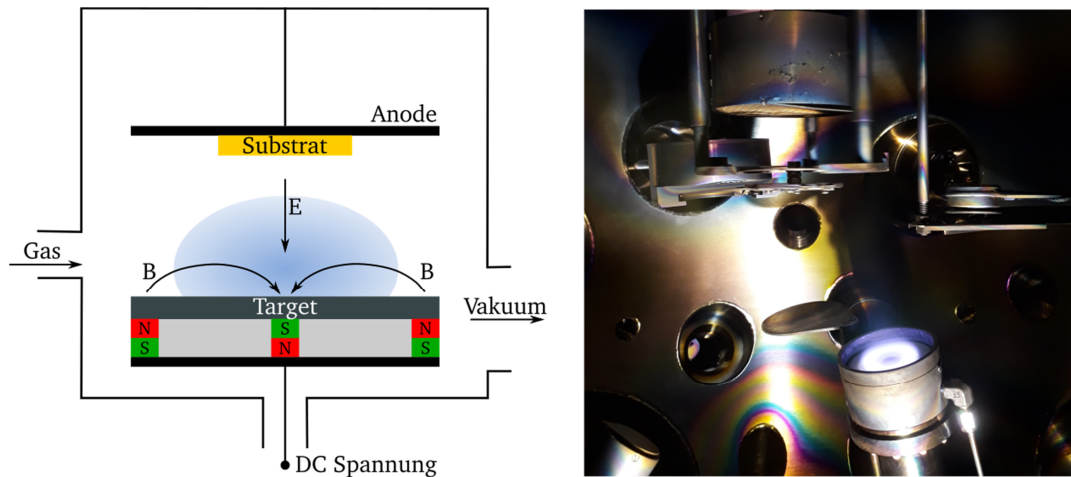


Abbildung 9: Links eine schematische Skizze eines Magnetron-Kathodenzerstäubungs-Aufbaus. Rechts ein Bild der verwendeten Kammer mit Plasma über dem Target.

Im Daisy-Fun sind in der Depositionskammer zwei 2“-Magnetron-Kathodenzerstäubungsquellen der Marke MeiVac Inc. verbaut. Diese werden mit einem 300 W DC Netzteil von Advanced Energy angesteuert. Der Gasfluss während der Abscheidung wird durch einen Gasflussregler von MKS mittels eines Regelventils von VAT gesteuert. Die genutzten Prozessgase Argon und Sauerstoff sind von Air Liquide und weisen eine Reinheit von 99,999 % bzw. 99,995 % auf.

4.4 Photoelektronenspektroskopie

Zu der Methode der Photoelektronenspektroskopie zählen verschiedene Techniken, denen allen gemein ist, dass mittels eines Photonenstrahls Elektronen in einer Probe angeregt werden. Besitzen diese eine ausreichende Energie, können sie die Probe verlassen und in das Vakuum übertreten, wo es dann möglich ist sie nachzuweisen. Die Elektronen werden dabei in Hinblick auf ihre kinetische Energie analysiert. In dieser Arbeit wurde als Photonenquelle eine Röntgenquelle genutzt, diese Methode wird daher als Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, kurz *XPS*) bezeichnet.

In Abbildung 10 ist der schematische Aufbau für die Analyse der kinetischen Energie der erzeugten Photoelektronen gezeigt. Für eine Messung wird ein monochromatisierter Photo-

nenstrahl genutzt, der die Elektronen in der Probe anregt. Diese angeregten Elektronen werden im Analysator gemäß ihrer kinetischen Energie selektiert und dann detektiert. Der gesamte Prozess findet unter Ultrahochvakuumbedingungen statt, um eine inelastische Streuung der erzeugten Elektronen zu vermeiden.

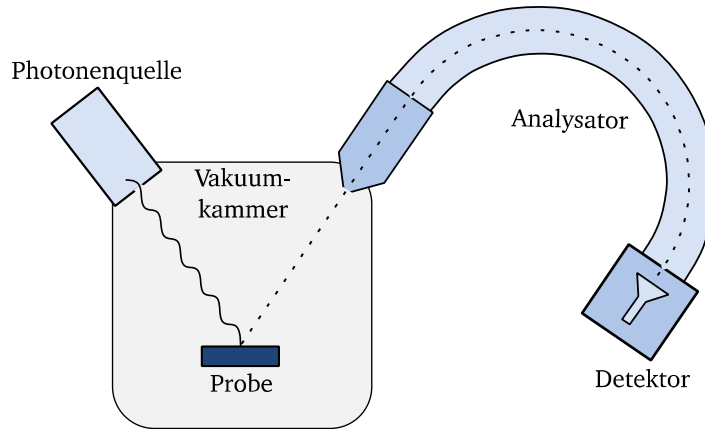


Abbildung 10: Schematische Skizze des Photoelektronenspektroskopie-Aufbaues.

Die Funktionsweise der XPS-Methode beruht auf dem äußeren photoelektrischen Effekt. Dieser beschreibt, dass durch Photonenstrahlung aus einer Festkörperoberfläche Elektronen herausgelöst werden können. Voraussetzung dafür ist, dass die Energie des Photons $\hbar\omega$ größer ist als die Austrittsarbeit, die das Elektron überwinden muss. Die so emittierten Elektronen besitzen eine kinetische Energie E_{kin} , die mit der Energie des Elektrons im Initialzustand korreliert. Die Formel dazu lautet:

$$-E_B = E_{Kin} - \hbar\omega \quad (14)$$

Die Energie des Ursprungszustandes ist die Bindungsenergie E_B . Für jedes Element existieren mehrere Bindungsenergien, die den verschiedenen Rumpfniveauständen zugeordnet werden können. Die Summe der Rumpfniveaumissionenlinien ist charakteristisch für jedes Element und es kann darüber eindeutig bestimmt werden. Ein Beispiel für ein solches Spektrum zeigt Abbildung 11, in der zusätzlich die zu Grunde liegenden physikalischen Wechselwirkungsprozesse zwischen Photonen und Elektronen im Material illustriert sind.[90]–[93]

Die Emission von Rumpfelektronen ist einer der charakteristischen Prozesse bei der XP-Spektroskopie. Über die kinetische Energie und die daraus bestimmte Bindungsenergie dieser Elektronen können das Element bestimmt sowie Informationen über die Umgebung des

Atoms gewonnen werden. Die Notation erfolgt über die Hauptquantenzahl n , die die Schale beschreibt, und die Nebenquantenzahl l . Dabei wird die Nebenquantenzahl $l = 0$ mit s, $l = 1$ mit p, $l = 2$ mit d usw. bezeichnet. Als Bezeichnung wird zunächst das Element, dann die Schale und dann die Nebenquantenzahl genutzt, für Mangan wäre das beispielsweise Mn2p. Je nach Bindungsart und -partner des Atoms ändert sich der Ladungszustand und es kommt zu einer Verschiebung der Rumpfelektronenemissionslinie, dieser Effekt wird als chemische Verschiebung bezeichnet.

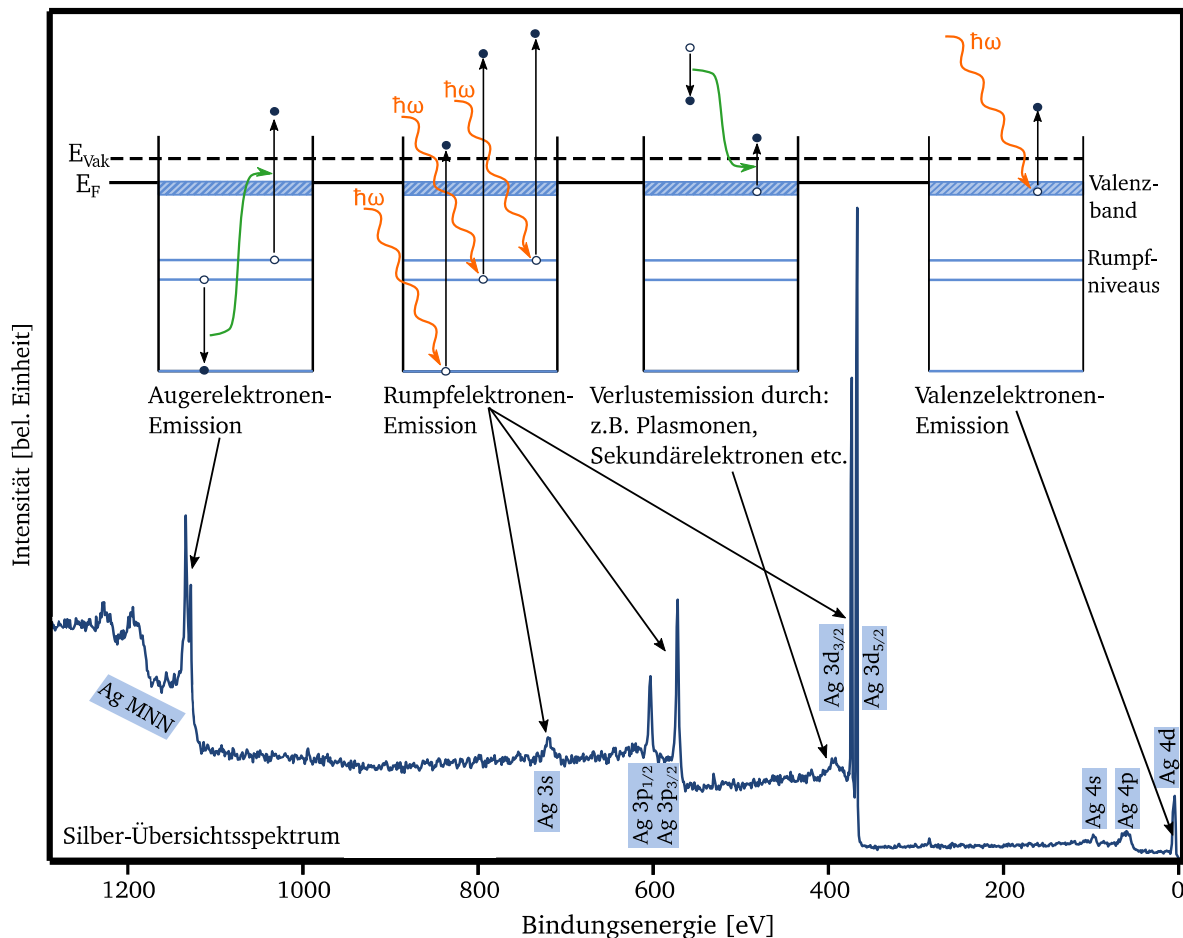


Abbildung 11: Übersichtsspektrum einer Silberfolie mit schematischer Darstellung der verschiedenen Anregungsmechanismen für die Entstehung von charakteristischen Emissionslinien und Verlust-Emissionslinien.

Eine weitere charakteristische Emission ist die Augerelektron-Emissionslinie. Diese wird nicht, wie die Rumpfelektronenemission, über eine direkte Anregung erzeugt, sondern durch einen dreistufigen Prozess. Bei der direkten Anregung wird ein Elektron durch ein eintreffendes Photon angehoben (Rumpfelektronenemission). Im Material verbleiben Leerstellen, die durch Elektronen aus höheren Energiezuständen besetzt werden können. Bei

diesem Vorgang wird Energie frei, die auf ein anderes Elektron übertragen werden kann. Dieses Elektron verlässt den Festkörper mit einer spezifischen kinetischen Energie und wird als Augerelektron bezeichnet. Weitere Emissionen werden durch die Elektronen im Valenzband erzeugt, die in erster Näherung die Verteilung der Zustandsdichte im Valenzband wiedergeben. Damit kann ein Teil der elektronischen Struktur des Materials beschrieben werden. Neben den drei genannten charakteristischen Emissionen gibt es weitere Effekte, die zu Emissionslinien führen bzw. bereits beschriebene Emissionslinien verändern können. Dazu gehört die sogenannte Spin-Bahnkopplung, die bei Atomen mit einem Bahndrehimpuls von ≥ 1 auftreten. Dabei besitzt das Rumpfelektron entweder einen parallelen oder einen antiparallelen Spin s zum Bahndrehimpuls l , woraus sich der Gesamtdrehimpuls j ergibt (siehe Gleichung (15)).

$$j = |\vec{l} \pm \vec{s}| \quad (15)$$

Dieser Unterschied im Gesamtdrehimpuls sorgt für einen Energieunterschied in der Emissionslinie, der zu einer Emissionslinienaufspaltung führt. In der Notation werden die beiden separierten Emissionslinien mit j als Indiz an die Nebenquantenzahl angehängt: für Mangan ergibt sich z. B. $\text{Mn}2p_{1/2}$ oder $\text{Mn}2p_{3/2}$. Eine weitere Linie bzw. Verlustemission entsteht durch den *Shake-up*- und *Shake-off*-Prozess. Dabei geben angeregte Elektronen Energie an Elektronen im Material ab. Diese können über das Vakuumniveau angeregt werden (*Shake-off*) oder im Material verbleiben (*Shake-up*). In beiden Fällen erzeugt der Energieverlust des energieabgebenden Elektrons Linien, die bei höheren Bindungsenergien liegen als die dazugehörigen spezifische Emissionslinien. Die Emissionslinie, die durch den *Shake-up* verursacht wird, wird als Satellitenlinie bezeichnet und kann Auskunft über die chemische Bindung des Atoms geben. Die Emissionen aus dem *Shake-off* haben einen unspezifischen Energieverlust und sind Teil des Untergrunds. Eine weitere Veränderung des Spektrums kann durch die Rumpfelektronenemission entstehen. Dabei führt das fehlende Elektron zu einer Relaxation des Festkörpers, der in ihm zu einer Änderung der Ladungsträgerverteilung führen kann, was wiederum mögliche Auswirkungen auf die energetische Lage der Emissionslinie hat. Hierdurch kommt es, vergleichbar zur chemischen Verschiebung, zu einer Veränderung der Bindungsenergie der Kernemissionslinie.[92]–[95]

Zusätzlich zu der rein qualitativen Information über die Elemente in einer Probe kann auch eine quantitative Analyse vorgenommen werden. In einem gemischten System steht die Stöchiometrie häufig im Fokus des Interesses. Diese kann durch die Bestimmung der Intensität der Kernemissionslinien der Probenelemente im Probenvolumen bestimmt werden.

Dazu wird die integrale Intensität abzüglich des unspezifischen Untergrundes bestimmt. Für jedes Element werden außerdem die verschiedenen Einflussgrößen von Spektrometer und Energie im atomaren Empfindlichkeitsfaktor (engl: *Relative Sensitivity Factor*, kurz *RSF*) zusammengefasst.[96] Diese Werte werden vom Spektrometerhersteller bestimmt und veröffentlicht und sind für die in dieser Arbeit relevanten Emissionslinien in Tabelle 2 zu finden. Der Quotient aus der Intensität und dem RSF-Wert ergibt dann die relative Konzentration in der Probe.

Tabelle 2: RSF-Werte zur Bestimmung der Phasenanteile in den hergestellten Manganoxidschichten.

	Mn2p	O1s	Fe 2p _{3/2}	Ti2p	Au 4d	K 2p _{3/2}	Ba 3d _{5/2}	C 1s
RSF	13,90	2,93	10,80	7,81	19,80	2,62	25,80	1,00

Für Systeme mit dünnen Schichten ist die Bestimmung der Schichtdicke von Interesse. Die Berechnung kann dafür über eine Abwandlung des Lambert-Beer'schen Gesetzes erfolgen [97], das beschreibt, wie das Licht beim Durchqueren eines Mediums abgeschwächt wird. Dies ist vergleichbar mit der Dämpfung, die Elektronen beim Durchqueren einer Schicht erfahren. Um daraus die Schichtdicke zu bestimmen, muss die Intensität einer Substratmission vor und nach dem Aufwachsen einer Schicht bestimmt werden (siehe Abbildung 12 links).

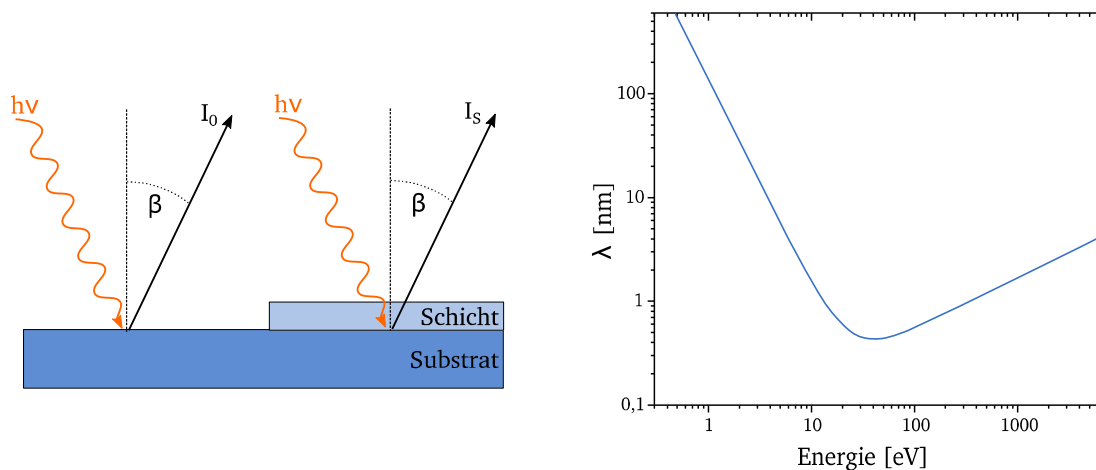


Abbildung 12: Links die schematische Darstellung des Lambert-Beer'schen Gesetzes zur Bestimmung der Schichtdicke. Rechts die Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge über die kinetische Energie des Photoelektrons. Abgewandeltes Bild aus Quelle [98].

Voraussetzung ist, dass bei beiden Messungen die eintreffende Photonendichte gleich ist. Die Berechnung erfolgt dann über die Gleichung (16).

$$d = \lambda \ln\left(\frac{I_0}{I_s}\right) \cos(\beta) \quad (16)$$

Dabei ist d die Schichtdicke, λ die mittlere freie Weglänge, I_s die Intensität der Substratlinie mit Schicht, I_0 die Intensität der Substratlinie des reinen Substratmaterials und β der Durchtrittswinkel der Elektronen durch die Schicht. Die mittlere freie Weglänge hängt von der Energie des Elektrons, sowie von dem Material ab, das zu durchqueren ist. Der Zusammenhang ist auf der rechten Seite von Abbildung 12 dargestellt. Im genutzten Messaufbau des Daisy-Fun ist der Durchtrittswinkel β der Elektronen 0° .

Die mittlere freie Weglänge wurde aus der *NIST Standard Reference Database 71* bestimmt.[29] Als Berechnungsgrundlage wurde die in der Database hinterlegte TPP-2M-Gleichung verwendet, woraus sich folgende Werte in Tabelle 3 ergeben.

Tabelle 3: Mittlere freie Weglänge λ der Au4d-, Ti2p- und Fe2p-Emission bei unterschiedlichen Manganoxidschichten zur Bestimmung der Schichtdicke.

	E_B	λ MnO	λ MnO ₂
Au4d	335 eV	9,12 Å	9,40 Å
Ti2p	458 eV	11,16 Å	15,84 Å
Fe2p	710 eV	15,16 Å	11,59 Å

Die mittlere freie Weglänge für Elektronen liegt im Allgemeinen zwischen 5 und 100 Å (siehe Abbildung 12 rechts). Damit gehört die Photoelektronenspektroskopie zu den oberflächensensitiven Charakterisierungsmethoden. Die genaue Austrittstiefe hängt von der Energie des Elektrons und dem Material ab. Um die Oberflächensensitivität der Messmethode zu beeinflussen, kann der Ein- und Austrittswinkel der Photonen bzw. Elektronen durch ein Verkippen der Probe verändert werden.[99]

Im Daisy-Fun-Labor ist für die Erzeugung der Röntgenstrahlung eine monochromatisierte Röntgenquelle (SPECS Focus 500) mit einer Anregungsenergie von AlK_α 1486,74 eV verbaut. Als Analyseeinheit für die erzeugten Photoelektronen dient ein SPECS Phoibos 150 Hemisphären-Analysator mit einem nachgeschalteten Elektronenvervielfacher. Die Anlage ist kalibriert auf die Emissionslinien einer Gold-, Silber- und Kupferfolie. Die Messgenauigkeit liegt im Bereich von ± 50 meV.

4.5 Elektrochemische Charakterisierung

Zur Ermittlung der elektrochemischen Eigenschaften von Katalysatoren in einem Elektrolyten werden verschiedene Strom-Spannungs-Messungen durchgeführt. Der Messaufbau teilt sich dabei in drei Elektroden auf: die Arbeitselektrode mit dem Katalysatormaterial, eine Gegenelektrode und eine Referenzelektrode. Dieser Aufbau wird als Drei-Elektroden-Anordnung bezeichnet und ermöglicht es, die Strom-Spannungs-Charakteristik der Arbeitselektrode unabhängig von der Gegenelektrode zu bestimmen (siehe Abbildung 13). Es wird die Spannung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode sowie der Stromfluss über die Gegenelektrode gemessen. Durch den hochohmigen Widerstand des Spannungsmessgeräts gibt es keinen Stromfluss über die Referenzelektrode und somit auch keine Reaktion an dieser Elektrode. Es wird folglich nur der Potentialeinfluss der Reaktionen an der Arbeitselektrode gemessen.[36], [39]

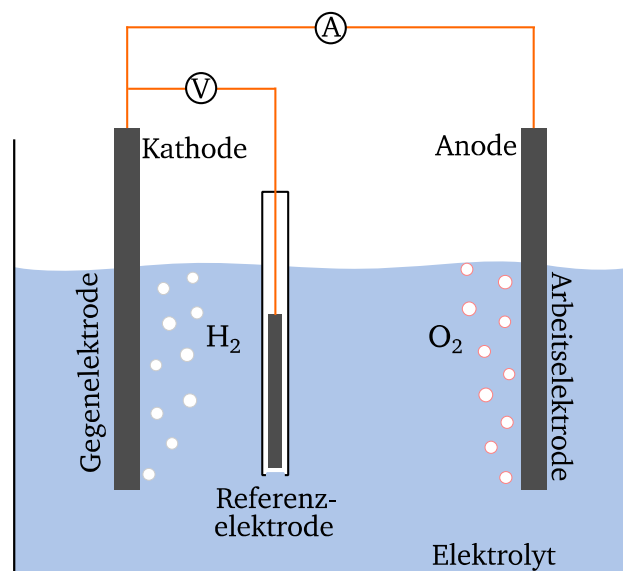


Abbildung 13: Schematische Darstellung einer Wasserspaltungszelle in der Drei-Elektroden-Anordnung für die Untersuchung der Sauerstoffentwicklungsreaktion.

Unter dem Begriff ‚elektrochemische Messungen‘ wird eine Vielzahl an Messmethoden zur Ermittlung von unterschiedlichsten elektrokatalytischen Eigenschaften zusammengefasst. Damit können u. a. die Langzeitstabilität des Elektrodenmaterials, die Widerstände im Katalysatoraufbau sowie die Aktivität des Katalysators bestimmt werden. Es wird generell zwischen zwei Modi unterschieden: a) dem potentiostatischen und b) dem galvanostatischen Modus, je nachdem ob die Messung spannungs- oder stromgesteuert ist. Für die Widerstandsbestimmung im Messaufbau werden elektrochemische Impedanzspektroskopie-

messungen (kurz: EIS) durchgeführt. Die Messmethodik und das daraus resultierende Messergebnis sind schematisch in Abbildung 14 dargestellt.

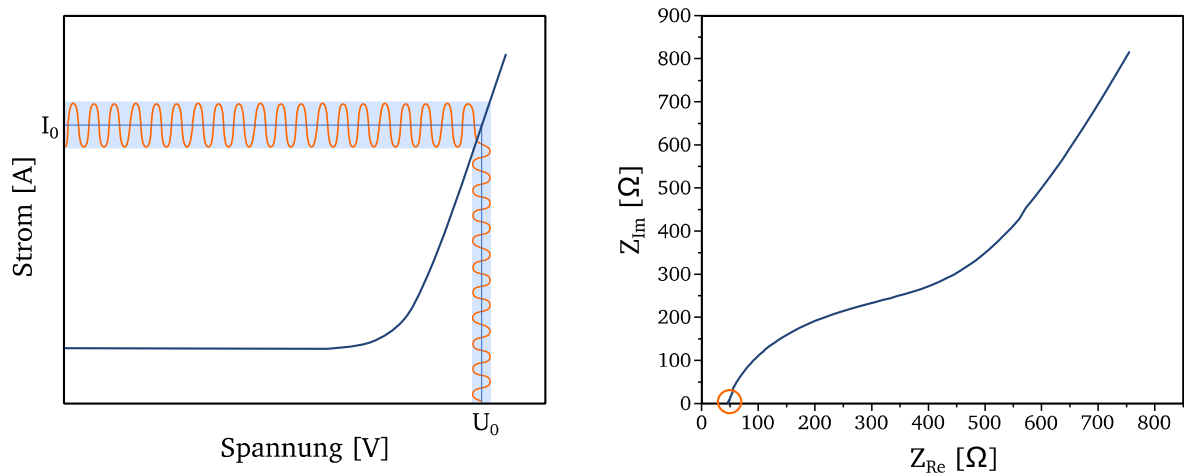


Abbildung 14: Impedanzspektroskopische Messung, links die Erläuterung der Signalerzeugung: Durch eine angelegte Gleichspannung mit aufgeprägter Wechselspannung resultiert ein Stromsignal mit Gleich- und Wechselstromanteil. Die rechte Auftragung zeigt den aus dieser Messung resultierenden Nyquist-Plot. In dieser markiert ein oranger Kreis den Bereich zum Ablesen des seriellen Widerstandes.

Zur Messung der Impedanz eines Bauteils wird eine Wechselspannung einer Gleichspannung U_0 aufgeprägt und am Bauteil angelegt. Der daraus resultierende gemessene Strom besteht aus einem Gleichstromanteil I_0 und besitzt, genau wie die Spannung, einen Wechselstromanteil. Abhängig von der Frequenz lässt sich daraus die Impedanz mit folgender Gleichung (17) bestimmen, wobei U der Betrag der Spannung und I der Betrag des Stroms ist, jeweils mit einem Phasenanteil ωt .

$$Z = \frac{U e^{i\omega t}}{I e^{i\omega t}} = Z_0 e^{i\omega t} = R + iX \quad (17)$$

Dabei teilt sich die resultierende Impedanz in den Wirkwiderstand R und den Blindwiderstand X auf. Die Impedanz des Systems wird für eine Vielzahl von Frequenzen gemessen, woraus sich dann die rechte Kurve in Abbildung 14 ergibt. Zur Bestimmung des Elektrolytwiderstandes wird in einem Frequenzbereich von 1 Hz bis 100 MHz bei offener Klemmspannung gemessen. Für die Interpretation der Kurve wird der Randle-Schaltkreis (siehe Abbildung 15) genutzt. Dieser kann herangezogen werden, um einfache Zellaufbauten zu beschreiben. Für die meisten Systeme ist jedoch ein komplexerer Schaltkreis nötig, um das Verhalten zu beschreiben. Für niedrige Frequenzen wird der Kondensator vollständig geladen und wirkt dann wie ein sperrendes Glied, über das kein Strom fließt. Der gemessene

Strom fließt über R_s und R_p und somit ist die gemessene Impedanz ein Produkt aus diesen beiden Widerständen. Bei hohen Frequenzen, lädt bzw. entlädt sich der Kondensator nicht vollständig, wodurch er als ein Leiter mit vernachlässigbarem Widerstand betrachtet werden kann. Der Stromfluss wird ausschließlich über R_s bestimmt. Dieser Widerstand beschreibt die seriellen Verluste im Messaufbau, die hauptsächlich der Elektrolytlösung zugeordnet werden können. Der Wert dafür kann im Nyquist-Plot abgelesen werden und ist in Abbildung 14 mit einem orangen Kreis markiert.[35], [100]

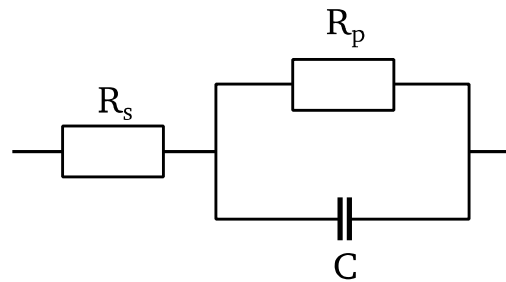


Abbildung 15: Ersatzschaltbild des Randle-Schaltkreises zur Beschreibung einer elektrochemischen Zelle.

Zusätzlich zu den EIS-Messungen wurden ebenfalls Cyclovoltammetrie (*kurz: CV*)-Kurven (auch Dreiecksspannungsmethode genannt) gemessen, um Hin- und Rückreaktionen an der Katalysatoroberfläche zu detektieren. Dabei wird in einem definierten Potentialbereich die Spannung zunächst schrittweise erhöht und danach wieder erniedrigt. Dies erfolgt in mehreren Zyklen und dabei wird der Strom detektiert. Für die elektrochemische Charakterisierung der Aktivität wurde das folgende Messprotokoll genutzt:

1. Elektrochemische-Impedanz-Spektroskopie bei offener Klemmspannung
2. Cyclovoltammetrie 1,0–1,9 V vs. RHE, 50 mV/s, 2 Zyklen
3. Konditionierung 1,0–1,5 V vs. RHE, 100 mV/s, 50 Zyklen
4. Cyclovoltammetrie 1,0–1,9 V vs. RHE, 50 mV/s, 5 Zyklen
5. Cyclovoltammetrie 1,0–1,9 V vs. RHE, 10 mV/s, 2 Zyklen

Die Proben wurden damit in Hinblick auf ihre Aktivität untersucht, wobei für alle Proben die Messkurven um den Elektrolytwiderstand korrigiert wurden. Zudem wurde die Referenzelektrode zuvor im genutzten Elektrolyten auf ihr Potential in Bezug zur SHE vermessen und die Messungen um diesen Wert verschoben. Es gilt folglich:

$$U(RHE) = U_{gemessen} + U_{Hg/HgO}(SHE) - I_{gemessen}R_{Elektrolyt} \quad (18)$$

Für die elektrochemische Charakterisierung wurde die Probe in einer PECC-2-Cell von ZAHNER-Elektrik GmbH & Co.KG verbaut. Der Aufbau einer solchen ist in Abbildung 16 dargestellt.

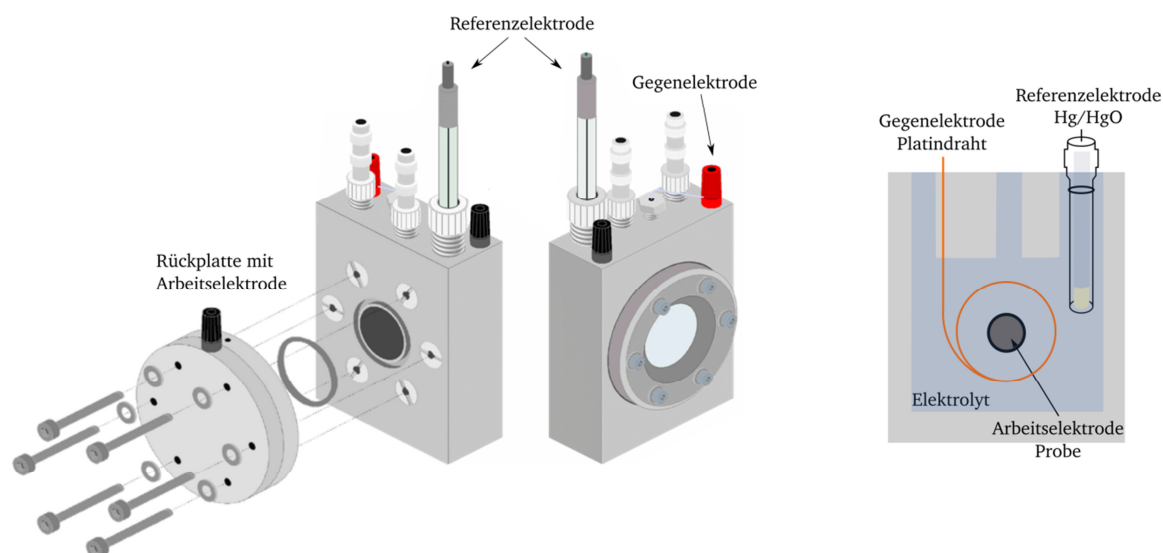


Abbildung 16: Darstellung einer PECC-2-Cell von Zahner. Links der schematische Aufbau der Vorder- und Rückseite der Zelle. Rechts ist ein Querschnitt durch die Zelle mit der Anordnung der drei Elektroden gezeigt. Das linke Bild ist der Website von Zahner Scientific Instruments entnommen.[101]

Die Zelle besteht aus einem Polychlorotrifluoroethylen(kurz: *PCTFE*)-Quader, dessen Inneres ausgefräst wurde und der damit ein Elektrolytvolumen von 7,2 ml besitzt. Auf der Vorderseite wird die Zelle über eine Quarzglasscheibe abgeschlossen, während die Öffnung auf der Rückseite genutzt wird, um die Probe mit einem O-Ring anzupressen. Dabei wurde, wenn nicht anders beschrieben, ein 8 mm O-Ring (Innendurchmesser) mit einer Dicke von 2 mm verwendet, woraus sich eine Probenoberfläche von $0,5 \text{ cm}^2$ ergibt. Alle gemessenen Ströme wurden anschließend auf die geometrische Fläche normiert. Auf der Oberseite gibt es drei Bohrungen, die zum Einsetzen einer Referenzelektrode und zur Gasentnahme oder zum Elektrolytdurchfluss dienen können. Alle Messungen in dieser Arbeit erfolgten in der Drei-Elektroden-Anordnung. Dabei ist die zu vermessende Probe die Arbeitselektrode, ein Platindraht dient als Gegenelektrode und als Referenzelektrode im alkalischen Medium wird eine Hg/HgO-Elektrode genutzt. Für die elektrochemischen Messungen wurde ein GAMRY Interface 1000E Potentiostat und als Elektrolyt eine 0,1 M KOH-Maßlösung von Carl Roth verwendet.

4.6 Raman-Messungen

Die Raman-Messungen gehören, wie die Infrarot(kurz: IR)-Messungen, zum Bereich der Schwingungsspektroskopie. Bei der IR-Spektroskopie wird die Adsorption der elektromagnetischen Strahlung gemessen und bei der Raman-Spektroskopie deren Streuung. Bei Letzterer kommt es zu elastischen (Rayleigh-Bande) und zu inelastischen Wechselwirkungen (Stokes- und Anti-Stokes-Bande) zwischen dem eintreffenden Photon und den Atomen im Material, die zu einer Schwingung im Molekül führen. Durch die inelastischen Stöße wird die Ausgangsfrequenz der eintreffenden Strahlung moduliert und zurückgestreut. Dies ist nur möglich, wenn die durch den Stoß resultierende Schwingungsmodi die Polarisierbarkeit des Moleküls ändern.

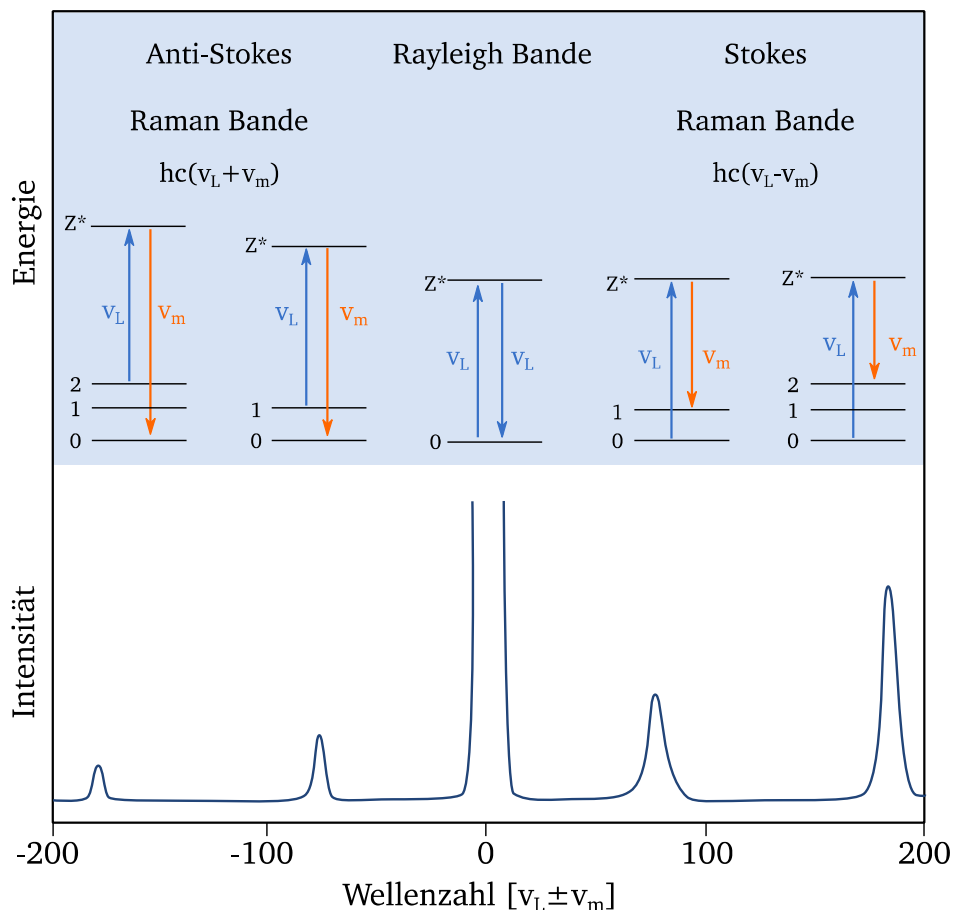


Abbildung 17: Schematische Erklärung der Entstehung der Raman-Bande durch die Wechselwirkung der elektromagnetischen Laserstrahlung mit den Molekülen im Material, wobei v_L als Wellenzahl für die Anregungsenergie des Lasers steht und v_m für die resultierende Energie nach der Wechselwirkung. Die waagerechten Niveaus beschriftet mit 0, 1, 2 zeigen mögliche Schwingungszustände an, die Niveaus beschriftet mit Z^* beschreiben virtuelle Zustände. Das daraus resultierende Spektrum ist im unteren Bereich dargestellt. Nach einer Abbildung aus [102].

Die inelastische Wechselwirkung zwischen Photon und Atom sind je nach Atom und Molekülstruktur spezifisch in ihrer Energie und erzeugen im Raman-Spektrum charakteristische Emissionslinien. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 17 dargestellt. Dabei besitzen die Stokes-Linien eine höhere Intensität als die Anti-Stokes-Linien, da die Anregung aus dem Grundzustand bei Raumtemperatur häufiger auftritt. Um die durch die Wechselwirkung veränderte Frequenz zu messen, ist es nötig, dass zur Anregung monochromatische Strahlung genutzt wird. Die Laserstrahlung liegt meist in einem Wellenlängenbereich von UV (~ 250 nm) bis nahes IR (~ 1070 nm) und besitzt eine Informationstiefe von $1,5\text{ }\mu\text{m}$ im Festkörper.[81] Der Strahlengang in einem Raman-Spektrometer ist in Abbildung 18 dargestellt.

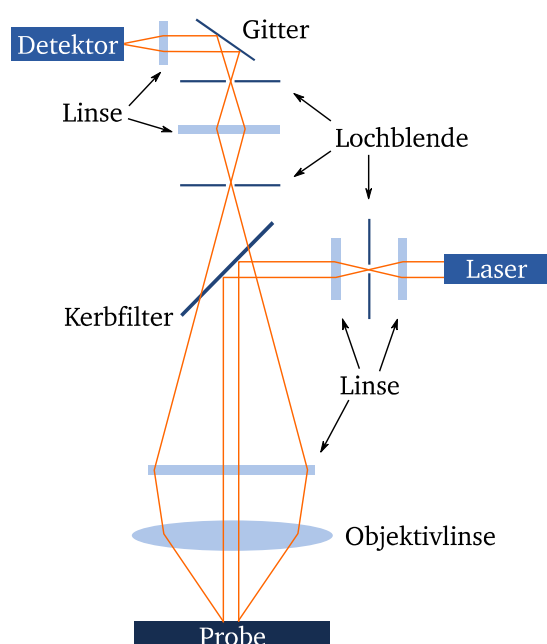


Abbildung 18: Aufbau des Strahlengangs eines Raman-Spektrometers. Verlauf des Laserstrahls (orange), Spektrometerbauteile (blau).

Die monochromatische Laserstrahlung wird zunächst mit Linsen und Lochblenden auf die Probe fokussiert. Die entstehende rückgestreute Strahlung wird erneut über Linsen gebündelt und durch einen Kerbfilter geleitet, um die Rayleigh-Bande herauszufiltern. Über ein Gitter werden die unterschiedlichen Wellenlängen selektiert und auf den Detektor reflektiert, der das Spektrum aufnimmt.[102]–[105]

In dieser Arbeit wurden sowohl die reinen Proben als auch Proben in einer Operando-Raman-Zelle vermessen. In beiden Fällen wurden dünne Schichten betrachtet. Hierbei erwies es sich als hilfreich, das Oberflächensignal zu verstärken. Diese Technik wird als ober-

flächen-verstärkte-Raman-Streuung (engl.: *Surface Enhanced Raman Scattering*, kurz: *SERS*) bezeichnet. Sie ermöglicht es, mit höherer Empfindlichkeit dünnere Schichten zu vermessen sowie Veränderungen an der Probenoberfläche zu detektieren. Für Raman-Messungen werden nanostrukturierte Metalloberflächen (z. B. Silber oder Gold) genutzt, die aus Partikeln bestehen, die kleiner als die genutzte Wellenlänge sind. Durch das elektrische Feld der einfallenden Laserstrahlung werden dipolare Plasmonen erzeugt. Steht das Licht des Lasers in Resonanz zur Plasmonenschwingung, strahlt der Partikel Licht ab und das elektromagnetische Feld wird in der direkten Partikelumgebung vergrößert. Dadurch wird das gemessene Raman-Signal in diesem Bereich verstärkt.[106], [107]

Zur Charakterisierung der ablaufenden chemischen Prozesse an der Katalysatoroberfläche während der elektrochemischen Messungen wurden Operando-Raman-Messungen durchgeführt. Hierzu wurde eine spezielle Elektrochemiezelle (die TSC Raman Cell von RHD Instrument GmbH & Co.KG) genutzt. Ihr schematischer Aufbau ist in Abbildung 19 dargestellt. Diese spezielle Zelle ist nötig, um ein möglichst untergrundarmes Signal der Probenoberfläche zu erhalten und zusätzliche Signale aus dem Elektrolyten zu vermeiden. Zudem wird als Abschluss der Elektrolytkammer eine Quarzglasscheibe genutzt. Das gesamte Elektrolytvolumen beträgt 2 ml, weshalb die Probe nur mit einem dünnen Elektrolytfilm bedeckt ist. Der Probenhalter ist für Arbeitselektroden mit 12 mm Durchmesser ausgelegt und als Gegenelektrode befindet sich im unteren Teil der Zelle ein mit Gold beschichteter Stahlring. Als Referenzelektrode wurde eine Ag/AgCl-Referenz genutzt und als Elektrolyt eine 0,1 M KOH-Maßlösung von Carl Roth verwendet.

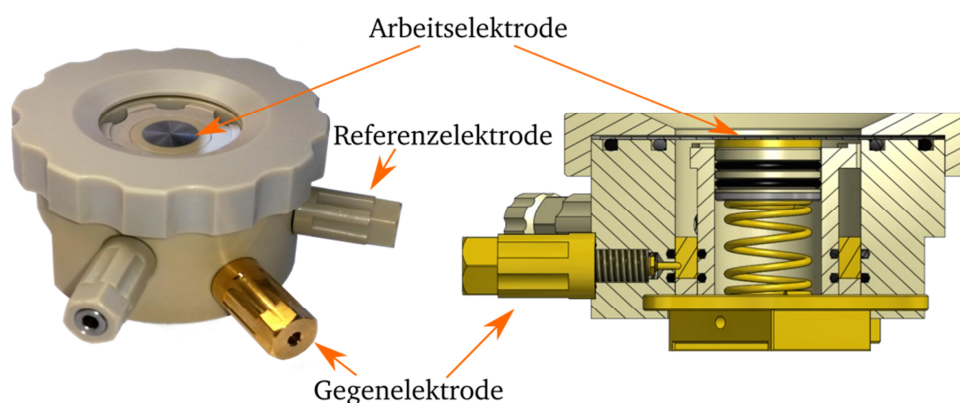


Abbildung 19: Operando-Raman-Zelle von RHD Instruments GmbH & Co.KG. Links ist ein Foto der gesamten Zelle zu sehen, rechts ist ein Querschnitt gezeigt. Das Bild wurde der Website von RHD Instrument GmbH & Co.KG. entnommen.[108]

In dieser Arbeit wurden die Raman-Messungen im Rahmen der Masterarbeit von Hannes Radinger [29] angefertigt. Genutzt wurde dafür das HR800 micro Raman-Spektrometer von Horiba Jobin Yvon der AG Riedel. Die Probe wurden vor dem Einbau zunächst vermessen und danach in die TSC Raman Cell eingebaut. Diese wurde mit einem GAMRY Interface 1000E Potentiostat zur Potentialansteuerung kontaktiert. Das Raman-Spektrometer ist mit drei unterschiedlichen Lasern ausgestattet; für die Vermessung der Manganoxidschichten wurde in dieser Arbeit ein roter HeNe-Laser mit einer Wellenlänge von 632,8 nm genutzt. Je nach Probe wurde eine Laserleistung zwischen 0,01–0,5 mW eingestrahlt. Dabei galt es, zwischen erzielter Signalintensität und möglicher Veränderung der Manganoxidschicht durch die eingebrachte Laserstrahlung abzuwägen.

4.7 Weitere Messmethoden

Zur Bestimmung der Bandlücke der in dieser Arbeit hergestellten Manganoxidschichten wurden UV/Vis(Ultraviolette /Visible)-Spektroskopie-Messungen durchgeführt. Dafür wurde ein Agilent Cary 7000 Universal Spektrometer genutzt. Es besitzt zwei Lichtquellen: zum einen eine Halogen-Lampe und zum anderen eine Deuterium-Lampe, um sowohl im Vis-NIR(Nahinfrarot)- als auch im UV-Bereich messen zu können. Mittels eines Beugungsgitters wird die Strahlung monochromatisiert. Die Messungen wurden in einem Bereich von 250 nm bis 2500 nm mit einer Schrittweite von 1 nm durchgeführt.

Die Bestimmung von Fremdatomen im Elektrolyten erfolgte mittels Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (engl.: *Flame Atomic Absorption Spectrometry*, kurz: *F-AAS*). Dafür wurde ein Perkin Elmer AAnalyst 300 mit einer Hohlkathodenlampe für das entsprechende Element genutzt. Ein Acetylen-Luft-Gemisch diente als Arbeitsgas.

Für die Aufnahmen der Oberflächenstruktur wurde einerseits ein Rasterkraftmikroskop (engl.: *Atomic Force Microscopy*; kurz: *AFM*) von MFP-3D Infinity genutzt. Andererseits erfolgten Untersuchungen mittels Raster-Elektronen-Mikroskopie (kurz: *REM*) an einem Philips XL30 Feg.

5 Charakterisierung der MnO_x-Schichten

Zunächst werden in diesem Kapitel die präparierten Manganoxidschichten in Hinblick auf ihre XPS-Charakteristika, ihre elektronische Struktur und ihre elektrochemischen Eigenschaften vorgestellt. Aus diesen Ergebnissen resultieren zwei Fragestellungen zu allgemeinen elektrokatalytischen Prozessen und Einflussgrößen, die mittels Manganoxid als Modellsystem in den darauffolgenden Kapiteln detaillierter betrachtet werden.

5.1 XPS-Analyse der hergestellten Manganoxidschichten

Die Manganoxidschichten dieser Arbeit wurden, wie in der Durchführung beschrieben, mittels reaktiver Kathodenzerstäubung hergestellt und anschließend mittels Photoelektronenspektroskopie untersucht. Die Abscheideparameter für die verschiedenen Manganoxidkatalysatoren sind in Tabelle 4 gelistet.

Tabelle 4: Abscheideparameter für die verschiedenen Manganoxidkatalysatoren.

Manganphase	Gasfluss [sccm]		Abscheidezeit [min]
	Argon	Sauerstoff	
MnO	19,9	0,1	4
Mn ₂ O ₃	19,8	0,2	24
MnO ₂	19,6	0,4	32

Durch die Variation des Sauerstoffflusses konnten unterschiedliche Manganoxidphasen hergestellt werden. Dabei war es möglich, die MnO- und MnO₂-Phase auf verschiedenen Substraten und zu allen Zeitpunkten reproduzierbar herzustellen. Für die Mn₂O₃-Schichten war dies nicht der Fall; hier variierten die Stöchiometrie und die charakteristischen Aufspaltungen der Emissionslinien zwischen den hergestellten Schichten. Um dies zu verdeutlichen, sind in Anhang A 1 drei Spektren unterschiedlicher Proben auf Titanblech gezeigt. Die XPSpektren der MnO- und MnO₂-Schichten sind in Abbildung 20 dargestellt; als Substrat diente dabei Titanblech mit einer nativen Titandioxidschicht. Die berechneten Schichtdicken liegen zwischen 5–10 nm. Die dazugehörigen Übersichtsspektren sind im Anhang in Abbildung A 2 gezeigt.

Zur Charakterisierung von Manganoxidschichten können zwei charakteristische Emissionslinienaufspaltungen betrachtet werden. Zudem ist es möglich, über eine stöchiometrische Berechnung des Mangan- und des Sauerstoffgehalts die Schichtzusammensetzung zu bestimmen. Zu den Aufspaltungen zählt der *Shake-up*-Satellit des $\text{Mn}2p_{1/2}$ -Signals. Laut Oku et al. zeigen Übergangsmetalle, dass sich mit zunehmender Besetzung des d-Orbitals (MnO_2 d3 bzw. MnO d5) der Abstand zwischen der Emissionslinie und dem dazugehörigen Satelliten verringert. Damit zählt dieser Abstand zu einem der Charakteristika, an denen die Manganphasen unterschieden werden können. So berichten Gorlin et al., dass ein Abstand von 6,0 eV einer MnO -Phase entspricht, während sich für MnO_2 ein Wert von 11,8 eV ergibt.[109] Diese Werte stimmen gut mit den bestimmten Abständen in Abbildung 20 überein. Zudem ist im Spektrum des $\text{Mn}2p_{3/2}$ eindeutig eine Feinstruktur in der Emissionslinie zu erkennen. Diese wurde zunächst theoretisch von Gupta und Sen [110], [111] beschrieben und Nesbitt et al.[112] und Biesinger et al.[113] wendeten diese Ergebnisse auf ihre Messdaten an. Es zeigt sich, dass jede Mangan-Oxidationsstufe durch fünf bis sechs $2p_{3/2}$ -Teilemissionslinien beschrieben werden muss. Dieser Sachverhalt wird durch elektrostatische-, Spin-Orbital- und Kristallfeld-Wechselwirkungen erklärt, die zu Multiplettaufspaltungen der $2p_{3/2}$ -Linie bei Übergangsmetallen führen. Um diese Effekte genauer zu untersuchen, reichen XPS-Daten nicht aus. Durch Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung an phasenreinen Manganoxiden könnte die Feinstruktur besser aufgelöst und eine genauere Zuordnung getroffen werden.

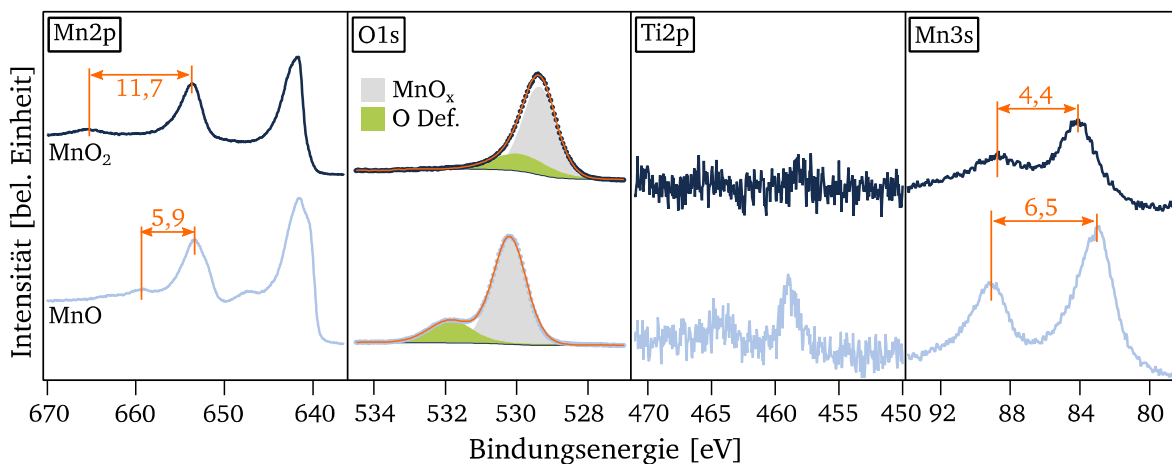


Abbildung 20: XP-Spektren der frisch präparierten, im Vakuum transportierten Manganoxidschichten auf einem Titansubstrat mit einer nativen Titandioxidschicht. Es sind die Emissionslinien für $\text{Mn}2p$, $\text{O}1s$, $\text{Ti}2p$ und $\text{Mn}3s$ dargestellt. Die Angaben in der Abbildung sind in eV.

Die zweite Charakteristik und die bekanntere Methode zur Unterscheidung der Manganoxidphasen ist die Multiplettaufspaltung der Mn3s-Emission. Diese resultiert nach Fadley et al. aus zwei Endzuständen aufgrund einer Austauschwechselwirkung der Elektronen im Material.[114] Für MnO beträgt die Aufspaltung 5,7 eV und für MnO₂ 4,6 eV. Dabei erhöht sich der Abstand der Emissionslinien mit der Zunahme von ungepaarten d-Elektronen im Übergangsmetall. Gorlin et al.[109] berichten für diese Aufspaltung für MnO 6,0 eV und für MnO₂ 4,5 eV. Ilton et al.[115] erhielten mit 6,1 eV für MnO und 4,4 eV für MnO₂ vergleichbare Werte. Für die in dieser Arbeit vermessenen Schichten beträgt der Mn2p_{1/2}-Satellitenabstand 5,9 eV bzw. 11,7 eV und die Multiplettaufspaltung 4,4 eV bzw. 6,5 eV. Damit ergibt sich für die MnO-Schicht eine sehr gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten; für die MnO₂-Schicht ist die Multiplettaufspaltung geringfügig größer als erwartet. Die Position der O1s-Emissionslinie liegt für MnO bei 530,2 eV und für MnO₂ bei 529,4 eV. Biesinger et al. berichten für diese Emissionslinien Positionen von 529,96 eV bzw. 529,54 eV.[113] Durch die Herstellung der Manganoxidschichten mittels reaktiver Kathodenzerstäubung bei Raumtemperatur entstehen in den Schichten zudem Defekte. Diese können zum einen durch Sauerstoffleerstellen, zum anderen durch Sauerstoffatome auf Zwischengitterplätzen entstehen. In den hergestellten Schichten liegen im O1s-Spektrum die Linien für Defekte für MnO bei 531,8 eV und für MnO₂ bei 530,3 eV. Diese entsprechen in etwa den in der Literatur berichteten Positionen von 531,25 eV für MnO und 530,42 eV für MnO₂. [113] Dabei wird die O1s-Emission an dieser Position Defektzuständen oder auch Hydroxiden bzw. Hydraten zugeordnet. Diese Zuordnung der Emissionslinie zu verschiedenen Spezies in der Literatur kann die Abweichung in der Emissionslinienposition erklären. Durch die Position der gemessenen Emissionslinie kann aufgrund fehlender Literatur nicht zwischen Hydroxiden bzw. Hydraten oder Defektzuständen unterschieden werden und damit ist für die Proben keine genauere Aussage möglich. Bei beiden Proben ist zudem die Ti2p_{1/2}-Emissionslinie des Substrates sichtbar. Es werden keine weiteren Emissionslinien im Übersichtsspektrum gemessen (siehe im Anhang in Abbildung A 2), somit ist die Schicht frei von Verunreinigungen.

Für die stöchiometrische Bestimmung der Schichtzusammensetzung wird zunächst der Untergrund nach Shirley subtrahiert.[116] Danach werden die Gesamtfläche des Mn2p-Signals und die Fläche des metalloxidischen Anteils des O1s bestimmt. Beide Flächen werden durch die entsprechenden elementspezifischen RSF-Werte aus Tabelle 2 dividiert, und es ergibt sich ein Verhältnis von Mn/O für MnO von 0,9 und für MnO₂ von 0,5. Für beide Phasen liegt das Ergebnis im erwarteten Bereich und entspricht somit den anhand der Signalaufspaltung prognostizierten Phasenzusammensetzungen.

5.2 Elektronische Struktur der Manganoxidschichten

Mittels der XPS-Messungen lassen sich nicht nur die Manganphasen und die Stöchiometrie der Schichten bestimmen, sondern auch die elektronische Struktur. Dazu werden das Valenzbandspektrum sowie die Sekundärelektronenkante gemessen. Aus diesen Messungen ergeben sich die Werte für den energetischen Abstand zwischen Valenzbandkante und Fermienergie sowie der Austrittsarbeit ϕ . Zudem wird zur Bestimmung der Bandlücke ein UV/Vis-Spektrum einer 20 nm dicken Manganoxidschicht auf Kalk-Natron-Glas aufgenommen. Abbildung 21 zeigt die Spektren der drei Messungen.

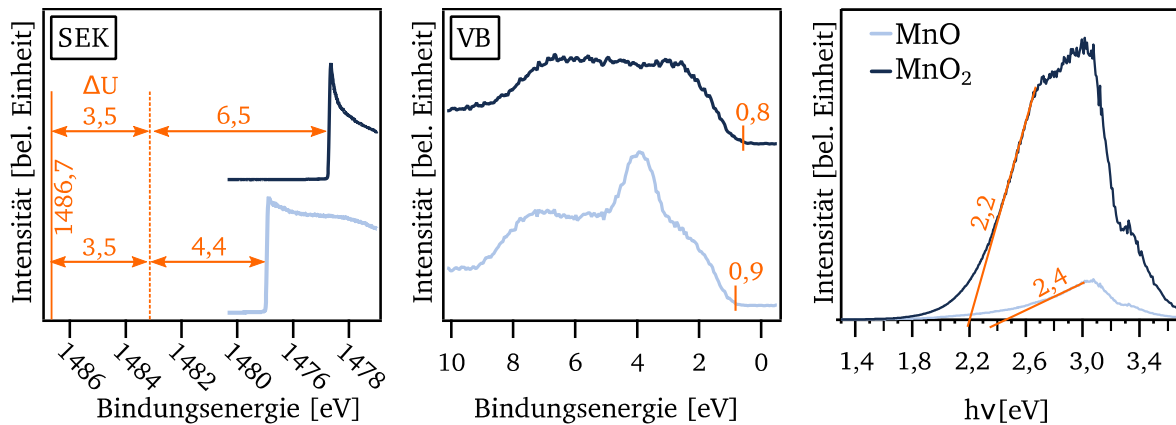


Abbildung 21: XP-Spektren der Sekundärelektronenkante (SEK) und des Valenzbandes (VB) der 5–10 nm dicken Manganoxidschichten auf Ti/TiO₂. Rechts die Tauc-Auftragung für eine 20 nm dicke Manganoxidschicht auf Kalk-Natron-Glas. Der Beitrag des Kalk-Natron-Glases wurde für die Bestimmung der Bandlücke abgezogen. Die angegebenen Werte in der Abbildung sind in eV.

Für die Austrittsarbeit ϕ wird der Abstand zwischen Photonenenergie (1486,7 eV) und dem Einsatz der Sekundärelektronenbandkante bestimmt. Zudem wird die zusätzlich angelegte Vorspannung von 3,5 V abgezogen. So ergibt sich für MnO ein ϕ von 4,4 eV und für MnO₂ von 6,5 eV. Für die Bestimmung der Valenzbandkante wird die ansteigende Flanke bei niedrigen Bindungsenergien mit einer Geraden angenähert und deren Schnittpunkt mit der Nulllinie betrachtet. Daraus ergeben sich die Abstände zwischen dem Valenzband und der Fermienergie zu 0,9 eV für MnO und 0,8 eV für MnO₂. Zusammen mit der Austrittsarbeit ist die Lage der Fermienergie und des Valenzbandes im Bezug zum Vakuumniveau aus den XP-Spektren bestimmt. Die Lage des Leitungsbandes relativ zum Valenzband wird aus dem Adsorptionsspektrum bestimmt. Dafür wird eine Tauc-Auftragung genutzt.[117], [118] Bei der Tauc-Darstellung ist die Ordinate für direkte und indirekte Bandlücken unterschiedlich definiert. Es wird die Energie über $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}}$ aufgetragen, wobei α der Adsorptionskoeffizient

und $h\nu$ die Energie des Lichtes ist. Der Exponent gibt die Art des Übergangs an, mit $n = 0,5$ für die direkte und $n = 2$ für die indirekte Bandlücke. In der Literatur wurden optische Bandlücken für Manganoxid mittels UV/Vis-Adsorptions- oder Photolumineszenzspektroskopie bestimmt. Dabei besitzen MnO und MnO₂ meist indirekte Bandlücken, wobei Kwon et al. fanden, dass Leerstellen und Defekte im Material zu einer Erniedrigung des Bandabstandes und zu einer direkten Bandlücke führen.[119], [120]

Aufgrund der mittels XPS gemessenen Sauerstoffdefektzustände, die im O1s-Spektrum (siehe Abbildung 20) gezeigt sind, wird für die Manganoxide von einem direkten Übergang in der Bandlücke ausgegangen. Zur Bestimmung der optischen Bandlücke wird eine Gerade an die Adsorptionskante angenähert und aus dem Schnittpunkt mit der Abszisse ergibt sich der Energiewert der Bandlücke. Ein idealer Kristall zeigt einen scharfen Einsatz in der Adsorptionskante. Für Schichten mit unterschiedlicher Morphologie und Defekten kann es allerdings zu einem Ausschmieren der Einsatzkante kommen. Grund hierfür sind Defektzustände im Material, die diesen auch als *Urbach Tail* bezeichneten Effekt hervorrufen.[117], [121]–[123] Dieser flache Verlauf ist auch bei den Manganoxiden sichtbar und korreliert wiederum mit den Sauerstoffdefektzuständen, die bereits in den XP-Spektren sichtbar sind (siehe Abbildung 20). Daher wird die Gerade im oberen Bereich der Adsorptionskante angenähert.

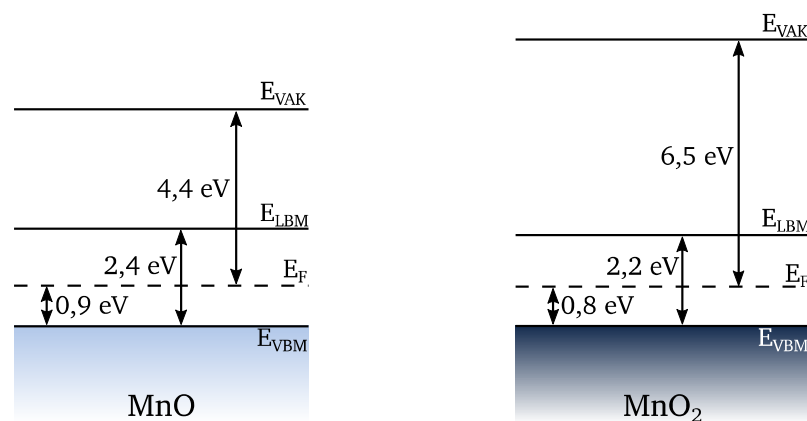


Abbildung 22: Elektronische Struktur der hergestellten Manganoxidschichten MnO und MnO₂. Die gezeigte Bandlücke entspricht der optischen Bandlücke.

Für MnO ergibt sich eine Bandlücke von 2,4 eV und für MnO₂ von 2,2 eV. In der Literatur sind Werte für die Bandlücke für MnO von 2,3 eV [119] und für MnO₂ von 1,3–2,2 eV [120], [124] angegeben. Damit entsprechen die gemessenen Bandlücken den Literaturwerten. Aus den Werten kann ein Banddiagramm der Manganoxidschichten konstruiert werden

(siehe Abbildung 22). Um darin den Ursprung der Zustände zu beschreiben, wurde zum Vergleich aus Literaturwerten die elektronische Struktur der Orbitalzustände von MnO und MnO₂ ermittelt. Diese ist in Abbildung 23 gezeigt, wobei die Werte aus Graphiken mess-technisch entnommen wurden und deshalb nur als grobe Größenangaben zu verstehen sind. Im Falle vom MnO, das eine Elektronenkonfiguration von Mn3d⁵ besitzt, ist das t_{2g}- und e_g-Orbital des Mn3d besetzt und Letzteres bildet das Valenzband. Das Leitungsband wird sowohl durch das a_{1g}- als auch t_{1u}-Orbital gebildet, das den Mn4s und Mn4p zugeord-net werden kann. Die Lücke zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband beträgt ungefähr 1,4 eV. MnO₂ hat eine Elektronenkonfiguration von Mn3d³, wodurch nur das t_{2g}-, aber nicht des e_g-Orbital des Mn3d besetzt ist. Das Valenzband wird in diesem Fall vom Orbitalzu-stand des O2p gebildet, der energetisch höher liegt als der t_{2g}-Zustand. Dabei wird die energetische Position des O2p-Orbitals durch Gitterverzerrungen verändert und kann des-halb zwischen 3,4–2,8 eV vom leitungsbandbildenden e_g-Orbital des Mn3d entfernt sein.

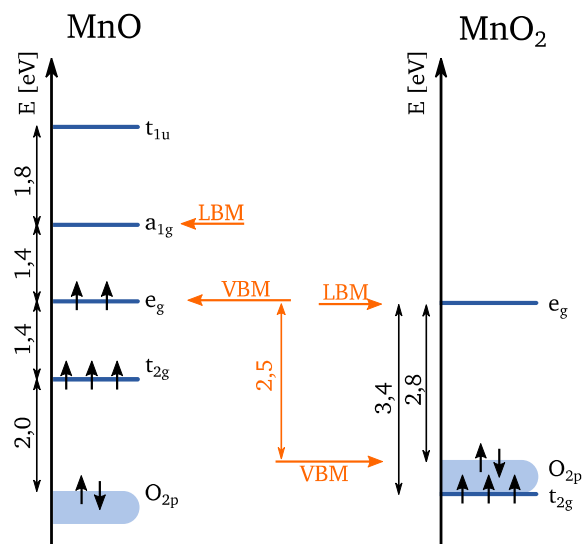


Abbildung 23: Beschreibung der elektronischen Struktur der Manganoxide MnO und MnO₂. Die Werte und Positionen der Zustände wurden der Literatur entnommen. [79], [125], [126]

Insgesamt ergibt sich für die Lage der Valenzbänder zueinander ein energetischer Abstand von ungefähr 2,5 eV, was den Unterschied in der gemessenen Austrittsarbeit von 2,1 eV erklärt.

5.3 Elektrochemische Charakterisierung der Manganoxidschichten

Die in den vorherigen Kapiteln charakterisierten Schichten wurden im Hinblick auf ihrer elektrochemischen Eigenschaften nach dem Protokoll (siehe Abschnitt 4.5) vermessen. Die Messkurven für die Protokollschritte 2–5 wurden exemplarisch für die Katalysatoren mit einer Goldronde als Substrat durchgeführt. Für die MnO-Phase sind die Kurven in Abbildung 24 und für die MnO₂-Phase in Abbildung 25 dargestellt. Es wurden CV-Kurven vor und nach einem Konditionierungsschritt aufgenommen. Zudem wurden nach der Konditionierung CV-Kurven mit zwei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten gemessen. In der CV-Kurve des vierten Schritts sind die nach dem Pourbaix-Diagramm von Mangan (siehe Abbildung 7) zu erwartenden Potentiale für eine Phasenumwandlungen markiert.

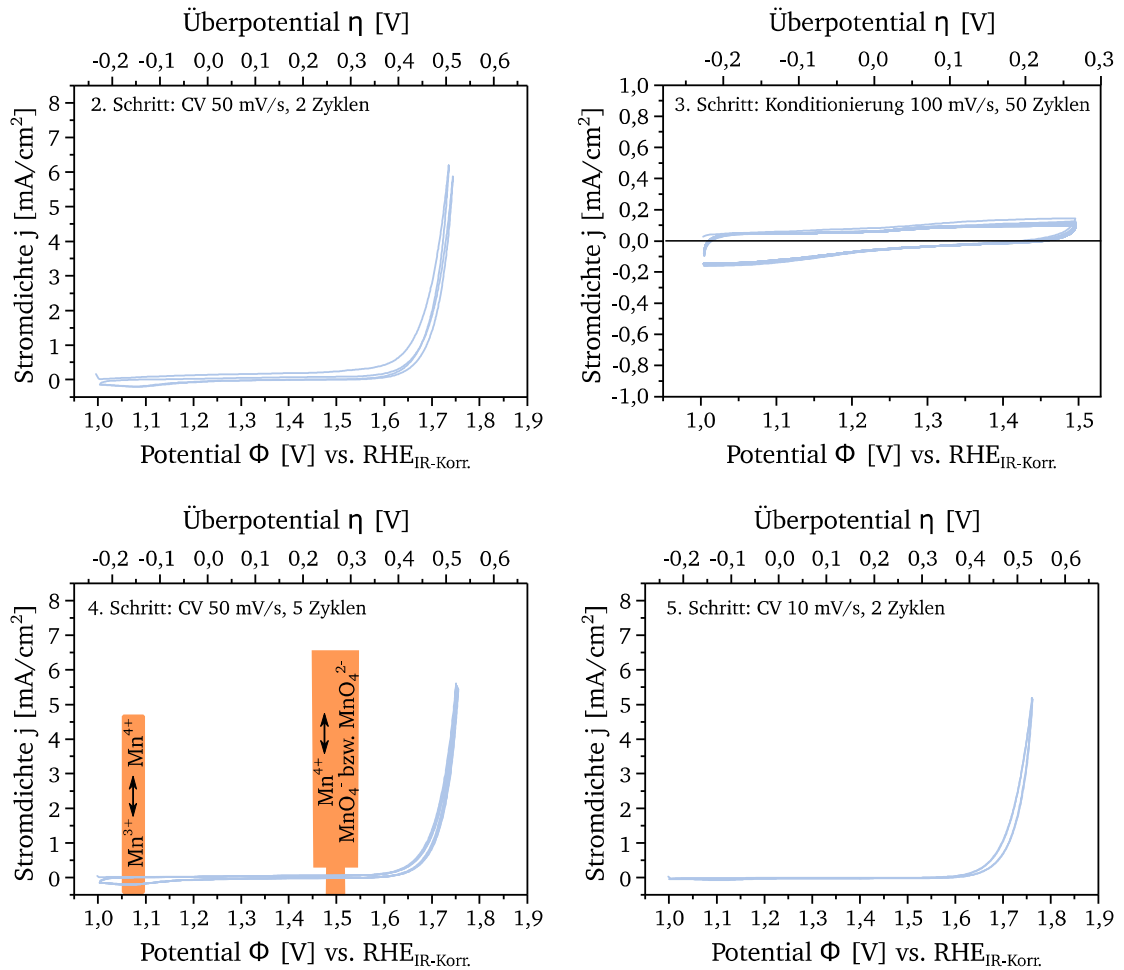


Abbildung 24: Ergebnisse der elektrochemischen Messungen für die Protokollschritte 2 bis 5 für das Katalysatormaterial MnO. Als Substrat wurde eine Goldronde genutzt. In orange sind bei Schritt 4 die Potentiale markiert, bei denen gemäß Pourbaix-Diagramm ein Phasenübergang stattfinden sollte.

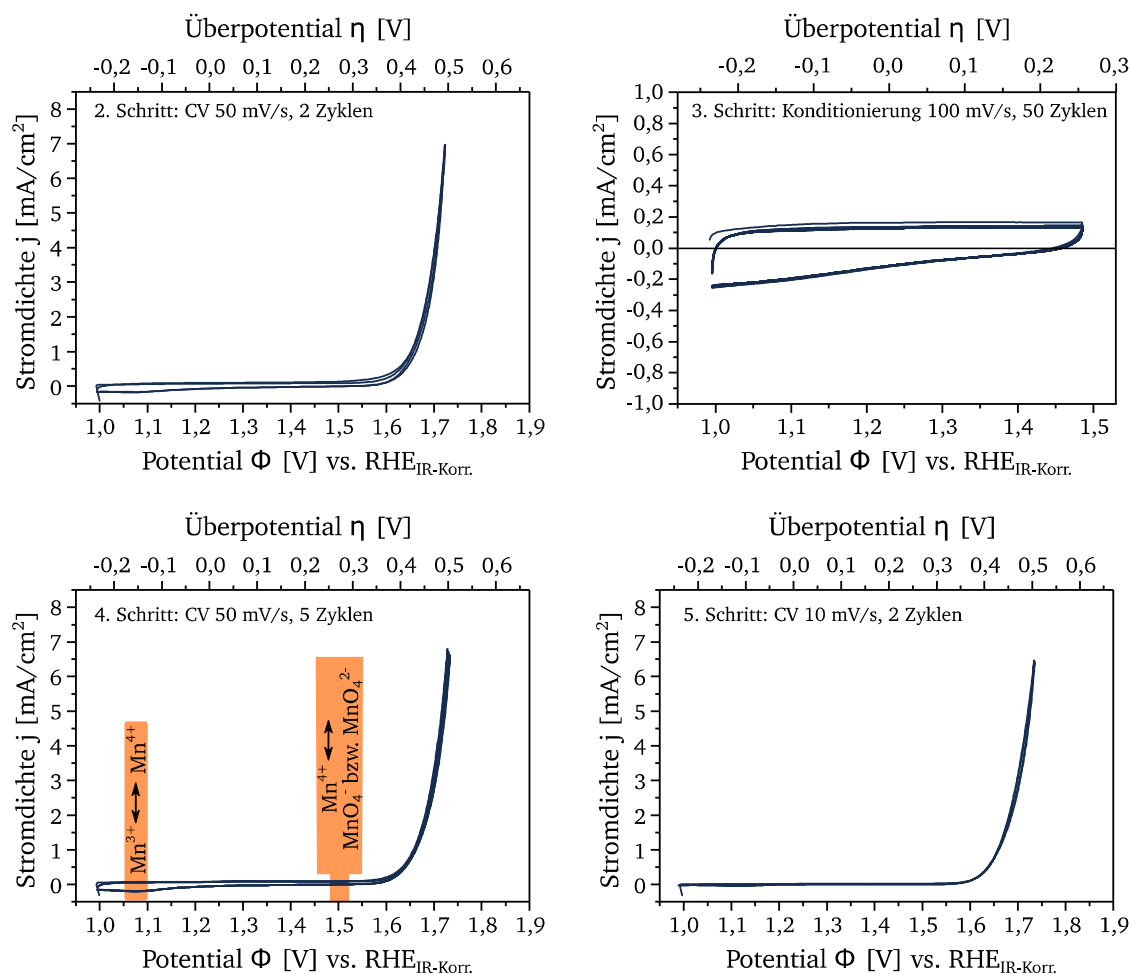


Abbildung 25: Ergebnisse der elektrochemischen Messungen für die Protokollschritte 2 bis 5 für das Katalysatormaterial MnO_2 . Als Substrat wurde eine Goldronde genutzt. In orange sind bei Schritt 4 die Potentiale markiert, bei denen gemäß Pourbaix-Diagramm ein Phasenübergang stattfinden sollte.

Die Umwandlung von Mn^{3+} zu Mn^{4+} sollte demnach in einem Potentialbereich von 1,05–1,10 V vs. RHE ablaufen. Ab einem Potential von $\sim 1,5$ V vs. RHE kommt es zur Umwandlung von Mn^{4+} zu MnO_4^- bzw. MnO_4^{2-} . Die erste CV-Kurve zeigt bei MnO und MnO_2 eine leicht erhöhte Aktivität und im Falle von MnO eine geringe Hysterese. Dies kann durch sich von der Oberfläche ablösende Adsorbate während des ersten Zyklus erklärt werden. Für die Konditionierung wurde der Bereich der reversiblen Redoxreaktion von Mn^{3+} zu Mn^{4+} gewählt und mit 50 Zyklen durchlaufen. Der Verlauf der Kurve veränderte sich währenddessen nicht. In den darauffolgenden CV-Kurven ist eine geringfügige Abnahme der Aktivität zu beobachten. Dies ist ausgeprägter für die MnO- als für die MnO_2 -Phase. Bei den CV-Kurven, die mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s gemessen wurden, ist bei beiden Manganoxidskatalysatoren eine geringe Redoxreaktion um 1,25 V vs. RHE sichtbar. Im Vergleich zu anderen Übergangsmetalloxiden ist die Redoxwelle nur schwach ausgeprägt

und breit. Dies könnte mit der schlechten Leitfähigkeit des Manganoxides und der damit gehemmten Umwandlung der Oberfläche des Katalysators erklärt werden. Die Veränderung der CV-Kurve durch die Konditionierung und durch die Aufnahme von weiteren CV-Kurven ist gering und wird deshalb für die folgenden Systeme nicht diskutiert. Um im Weiteren die Katalysatoren MnO und MnO_2 zu vergleichen, wird die zweite CV-Kurve des vierten Messschrittes gewählt. Diese CV-Kurven wurden für die beiden Manganoxide für unterschiedliche Substratmaterialien in Abbildung 26 dargestellt.

Die erste Reihe zeigt dabei die Substrate Titan und Tantal, die beide eine native Oxidschicht auf der Oberfläche besitzen. Sowohl Ti/TiO_2 als auch $\text{Ta/Ta}_2\text{O}_5$ besitzen im Bereich der OE-Reaktion in alkalischem Medium keine Aktivität. Sie sind daher geeignete Substrate für die Untersuchung von OER-Katalysatoren.[127], [128] In der zweiten Reihe befinden sich die Modellsysteme mit Gold als Substrat bzw. Kontaktmaterial zwischen ITO und Manganoxid. Durch die geringe chemische Reaktivität von Gold gibt es keine oxidische Zwischenschicht an der Grenzfläche von Gold zu Manganoxid. Zudem verhindert Gold als Zwischenschicht eine mögliche Korrosion des ITO bei der elektrochemischen Vermessung. Trotzdem handelt es sich bei Gold um kein ideales Substrat für die OER, da es in 0,1 M NaOH bereits ab 1,30 V vs. RHE zu einer Oxidation der Oberfläche kommt, die zur Aktivität beitragen könnte.[129] Um diesen Effekt zu eliminieren, wurden in dieser Arbeit nur MnO_x -Schichten dicker als 5 nm auf dem Au-Substrat vermessen. Zudem ist Gold durch seine hohen Materialkosten kein idealer Kandidat für eine spätere industrielle Anwendung.

Die letzte Reihe der Abbildung 26 zeigt daher mögliche Systeme für reale Anwendungen. Der rostfreie austenitische Stahl bietet einen guten Kontakt zu den Manganoxidschichten und erreicht so vergleichbare Stromdichten wie das Goldsubstrat, ist hingegen aber wesentlich günstiger. Als Analysesystem für weitere wissenschaftliche Untersuchungen eignet sich Stahl allerdings nicht, da die Zusammensetzung des Bleches bei verschiedenen Substraten variiert. Des Weiteren besteht Stahl aus einer Vielzahl von Elementen, die selbst eine katalytische Aktivität für die OER aufweisen, sodass diese zu der Gesamtaktivität des Systems beitragen könnten. Als Alternative kann auch ein geätztes Titansubstrat verwendet werden. Dieses weist zumindest für die MnO_2 -Phase die beste Effizienz auf. Für die MnO -Phase ist die erreichte Aktivität im Vergleich der Substrate am niedrigste. Problematisch an den geätzten Titansubstraten ist, dass nach dem Ätzen eine dünne Titandioxidschicht auf der Oberfläche verbleibt. Diese wächst bis zum Einschleusen in das UHV-System und beeinflusst damit entscheidend die Effizienz des Systems. Daher ist es hier schwierig, über mehrere Experimente hinweg vergleichbare Probenoberflächen herzustellen.

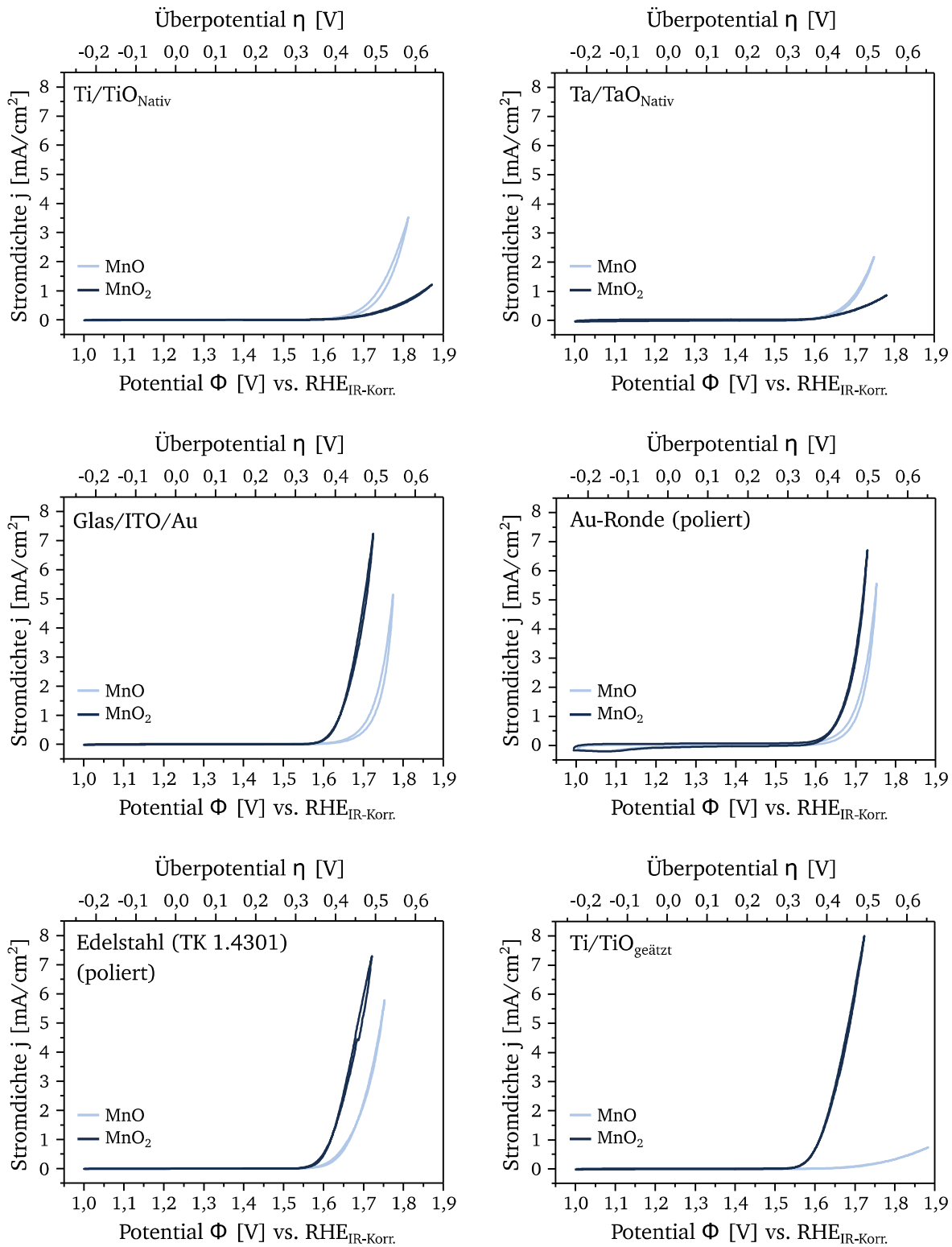


Abbildung 26: CV-Kurven der zwei Manganphasen MnO und MnO₂ auf unterschiedlichen Substraten. Es wurde jeweils der zweite Zyklus des vierten Manganprotokollschruttes (siehe Abschnitt 4.5) aufgetragen. Alle Kurven sind IR-korrigiert und auf die geometrische Fläche normiert.

Über die verschiedenen Substrate zeigen die Manganoxiddkatalysatoren stark unterschiedliche Aktivitäten für die OER (siehe Abbildung 26). So haben die Substrate Tantal und Titan mit einer nativen Oxidschicht das höchste Überspannungspotential bei 1 mA/cm^2 und die MnO-Phase zeigt eine höhere Aktivität als die MnO₂-Phase. Auf den Gold-, Stahl- und geätzten Titansubstraten werden niedrigere Überspannungen für beide Katalysatoren gemessen, wobei die MnO₂-Phase katalytisch aktiver ist als die MnO-Phase. Die Überspannungswerte für die verschiedenen Substrate sind in Tabelle 5 aufgelistet. Der Grund für die unterschiedlichen Aktivitäten ist nicht ausschließlich mit morphologischen Unterschieden bei den Schichten durch die unterschiedlichen Substrate zu erklärt. Als eine wahrscheinlichere Ursache kann die Kontaktbildung zwischen Substrat und Katalysator angenommen werden. Dieser Sachverhalt wird in Kapitel 7 näher betrachtet.

Tabelle 5: Überspannungen in V vs. RHE der beiden Manganoxide auf unterschiedlichen Substraten bei einer Stromdichte von 1 mA/cm^2 .

	Ti/TiO ₂	Ta/Ta ₂ O ₅	ITO/Au	Au-Ronde	Edelstahl	Ti/TiO ₂ geätzt
MnO	1,73	1,71	1,71	1,69	1,66	> 1,85
MnO ₂	1,85	> 1,75	1,64	1,66	1,62	1,61

Neben den genannten Substrattypen werden in der Literatur auch andere Materialien diskutiert. Benck et al.[129] zeigten z. B., dass transparente leitfähige Oxide wie Indium dotiertes Zinnoxid (engl.: *Indium Tin Oxide*, kurz: *ITO*) und Aluminium dotiertes Zinkoxid (engl.: *Aluminium Zinc Oxide*, kurz: *AZO*) stabil im Bereich der OER in alkalischem Medium sind. Die Abscheidung von Manganoxid auf dem Glas/ITO-Substrat führte jedoch zu einer Reduktion der ITO-Schicht und damit zu einem Verlust der elektrischen Leitfähigkeit. Für die auf Kohlenstoff basierten Substraten zeigen sich Glaskohlenstoff und HOPG (engl.: *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) als gute Kandidaten für den Einsatz als Trägermaterial. Daher wurden die hier hergestellten Manganoxidschichten auf Glaskohlenstoff- und HOPG-Substraten untersucht. Es konnte allerdings, trotz eines Aufräuens der Oberfläche und dem Einbringen von Defekten durch eine Oberflächenbehandlung mit Argon- oder Sauerstoff-Plasma, keine elektrochemisch stabile Haftung der Schichten am Substrat erreicht werden.

5.4 XPS-Analyse der MnO_x-Schichten nach der elektrochemischen Messung

Nach der elektrochemischen Charakterisierung wurden die Manganoxidschichten erneut mittels XPS vermessen (siehe Abbildung 27). Die Übersichtspektren der Proben sind in Anhang A 3 zu sehen. Anhand der Mn2p-Spektren ist zu erkennen, dass sich der Abstand des Mn2p_{1/2} zu seinem Satelliten für beide Schichten vergrößert hat. Für MnO₂ erhöht sich der Abstand nur gering um 0,2 eV auf 11,9 eV, für MnO ändert sich der Wert von 5,9 eV auf 11,3 eV. Diese starke Änderung zeigt, dass während der elektrochemischen Messungen eine Umwandlung der vormaligen MnO-Schicht zu einer Phase mit höherem Oxidationszustand stattfindet. Diese könnte eine MnO₂ oder eine Manganhydroxidphase sein. Es ist nicht möglich, die Phasen nur durch den Abstand zwischen dem Mn2p_{1/2}-Signal und seinem Satelliten zu unterscheiden. Wie in Kapitel 5.1 dargelegt, muss zudem die Multipliettaufspaltung des Mn3s betrachtet werden.

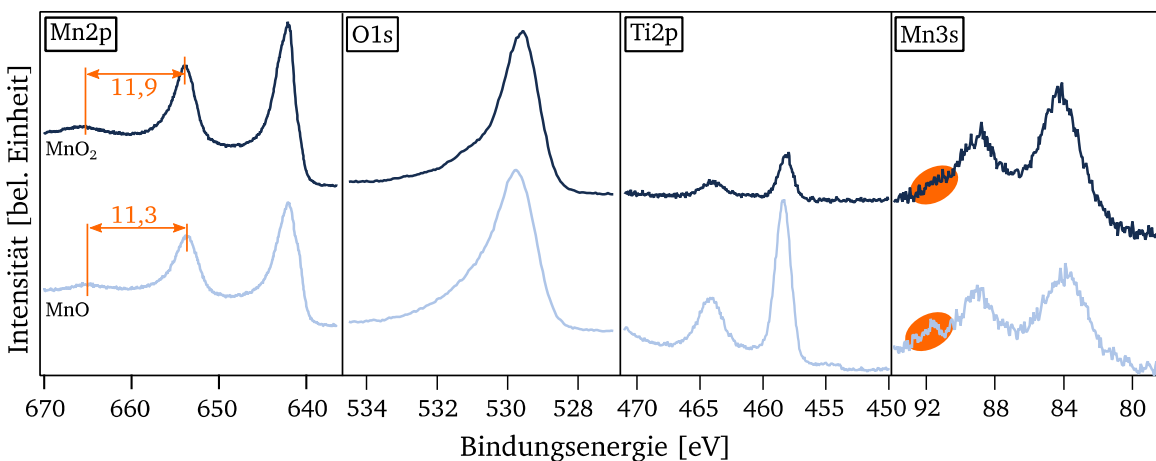


Abbildung 27: XP-Spektren der Manganoxidschichten nach der elektrochemischen Charakterisierung auf einem Titansubstrat mit einer nativen Titandioxidschicht. Es sind die Emissionslinien Mn2p, O1s, Ti2p und Mn3s dargestellt. Die Angaben in der Abbildung sind in eV.

Wie in den Spektren der Mn3s-Emissionslinie orange markiert, ist nach der elektrochemischen Untersuchung eine zusätzliche Emissionslinie bei 91,7 eV zu erkennen. Diese Emission gehört zur Ba4d und ist die 3/2-Linie, die 5/2-Linie liegt bei 89,5–90,0 eV [130], [131] und damit unter der höheren energetischen Emission der Mn3s-Aufspaltung. Die Zugehörigkeit dieser Emissionslinie zum Element Barium wird durch das Übersichtsspektrum im Anhang bestätigt. Dort ist bei einer Bindungsenergie um 780–800 eV eine leichte Emission sichtbar, die der Ba3d_{3/2}-Linie bei 796 eV und der Ba3d_{5/2}-Linie bei 781 eV zugeordnet werden kann.[131] Durch die Überlappung der zwei Emissionslinien Mn3s und Ba3d ist eine

Auswertung des Emissionslinienmaximums der höher energetischen Mn3s-Linie nicht sinnvoll und damit die Bestimmung der Emissionslinienseparation des Mn3s-Spektrums nicht möglich. Auch kann die stöchiometrische Zusammensetzung der Schichten nur äußerst ungenau bestimmt werden, was an der Vielzahl von Komponenten liegt, die zur Sauerstoffemissionslinie O1s beitragen. Der Blick in das Ti2p-Spektrum zeigt, dass während der elektrochemischen Messung eine teilweise Auflösung der Mangansichten stattfand, wodurch die Intensität der Ti2p-Linie ansteigt. Da es sich hierbei um eine Titandioxidschicht handelt, trägt das Substrat zur integralen Intensität der O1s-Linie bei. Dabei liegen die O1s-Emissionen beider Metalloxide (Mangan- und Titanoxid) im Bereich von 529,5–530,0 eV.[113] Ein weiterer Beitrag zur Sauerstoffemissionslinie ist durch die Kohlenstoffverunreinigung an der Oberfläche zu erwarten. Die C1s-Linie ist in Abbildung 28 dargestellt und zeigt drei Komponenten, von denen zwei aus einer Verbindung mit Sauerstoff resultieren. Zudem ist in diesem Spektrum eine weitere Emissionslinie bei 292,5 eV sichtbar, die dem Kalium K2p_{3/2} zugeordnet werden kann. Bei dieser Bindungsenergie liegen Halogenide oder Mischoxide aus Kalium und Übergangsmetallen.[131] Dazu gehört auch die Bindung von KMnO₄ bei 292,6 eV.[132] Zu den Beiträgen zur O1s-Linie durch das Titansubstrat und den Kohlenstoff kommen noch mögliche Anteile vom Barium oder Kalium, die in einer gebundenen Form auf der Katalysatoroberfläche vorkommen könnten. In Kapitel 6 werden Manganoxidschichten auf einem Goldsubstrat näher untersucht und es wird in diesem Zusammenhang auf die stöchiometrische Zusammensetzung der Schichten sowie deren Änderung durch die elektrochemische Messung eingegangen.

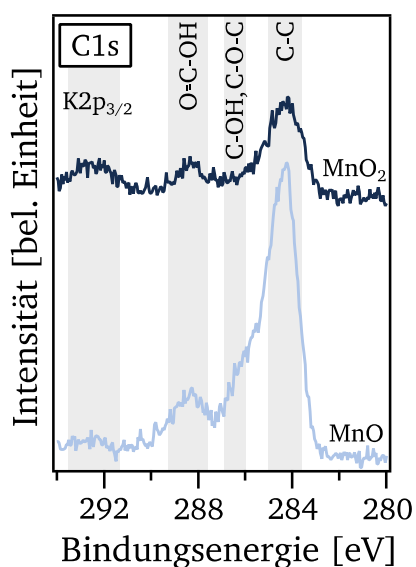


Abbildung 28: Detailspektrum der C1s-Emissionlinie der Manganoxidschichten nach der elektrochemischen Charakterisierung auf einem Titansubstrat mit einer nativen Titandioxidschicht. Bei höheren Bindungsenergien ist zudem die Kalium K2p_{3/2}-Linie zu erkennen.

5.5 Zwischenfazit

In diesem Kapitel wurden Schichten aus zwei Manganoxidphasen analysiert, die mittels Kathodenzerstäubung hergestellt wurden. Dafür wurden XP-Spektren ausgewertet und die elektrochemische Aktivität für die OER-Katalyse untersucht. Diese Messungen zeigen, dass sich die gemessene elektrochemische Aktivität nicht allein auf das Katalysatormaterial zurückführen lässt. Vielmehr scheint die Anbindung des Katalysatormaterials an den Träger von großer Bedeutung zu sein. Im folgenden Kapitel 6 werden zunächst die Prozesse untersucht, die an der Katalysatoroberfläche ablaufen, und deren Einfluss auf die katalytische Aktivität. Weiterhin wird in Kapitel 7 diskutiert, wie die Aktivität von der Grenzfläche zwischen Substrat und Katalysator abhängt.

6 Katalysator-Elektrolyt-Wechselwirkung

Zur Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Katalysator und Elektrolyt werden verschiedene Messmethoden angewandt. Zunächst wird die effektive Größe und die Struktur der Oberfläche analysiert. Im Anschluss wird die Katalysatoroberfläche bei verschiedenen Potentialen konditioniert und dann mit XPS vermessen. Außerdem werden die Veränderung des Katalysators und seiner Oberfläche nach Langzeitmessungen mittels XPS charakterisiert und zusätzlich Operando-Raman-Messungen von den Katalysatoroberflächen durchgeführt. Abschließend werden in diesem Kapitel die Erkenntnisse der verschiedenen Messmethoden miteinander in Bezug gesetzt, um einen Einblick in die möglichen Wechselwirkungen zwischen Elektrolyt und Katalysator zu geben.

6.1 Oberfläche des Katalysators

Um die Wechselwirkung an der Grenzfläche zwischen dem Katalysator und dem Elektrolyten zu verstehen, wird zunächst die Oberfläche des Katalysators näher betrachtet. Dabei wird durch Vermessung mittels Rasterkraft- und Rasterelektronenmikroskopie die Oberflächenstruktur untersucht. Die Bestimmung der aktiven Fläche der Oberfläche kann über Rasterkraftmikroskopie oder die elektrochemische Doppelschichtkapazität erfolgen. Untersucht wurde hierbei das System ITO/Au/MnO_x.

6.1.1 Rasterkraftmikroskopie

Mit der Aufnahme der Oberfläche mittels AFM kann die Struktur und Morphologie der Oberfläche der Katalysatorschichten bestimmt werden. Dafür wurden verschiedene Bereiche mit einer Fläche von $2 \times 2 \mu\text{m}$ im Abtastmodus aufgenommen. Die erhaltenen AFM-Bilder sind in Abbildung 29 sowohl für das reine ITO/Au-Substrat als auch für die MnO- und MnO₂-Schichten auf einem ITO/Au-Substrat zu sehen. Es zeigt sich, dass bereits das ITO/Au-Substrat eine Struktur besitzt, die sich mit einer Anordnung von Plättchen beschreiben lässt. Dabei haben diese Plättchen eine Größe von 100–400 nm. Beim reinen Substrat vergrößert sich die Oberfläche von 1 cm^2 geometrischer Fläche durch ihre Oberflächenstruktur auf $1,013 \text{ cm}^2$. Bei der MnO-Schicht ist die Plättchenstruktur des Substrates noch sichtbar. Zudem sind für diese Phase agglomerierte kugelige Strukturen auf der Oberfläche sichtbar.

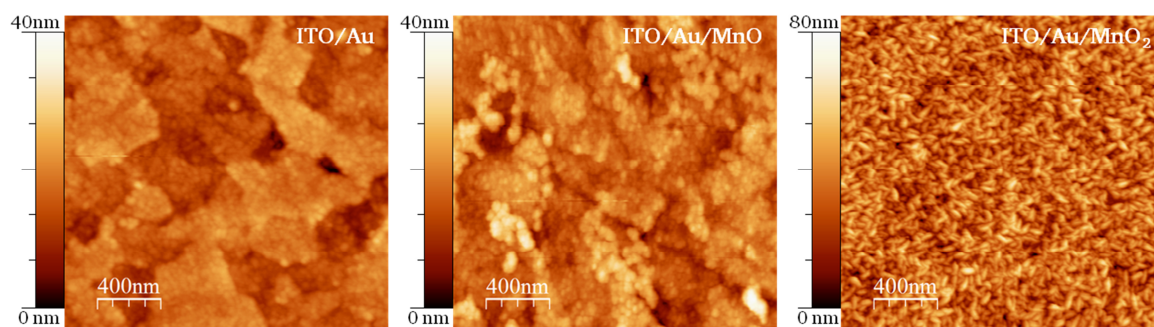


Abbildung 29: AFM-Aufnahmen von ITO/Au, ITO/Au/MnO und ITO/Au/MnO₂. Es wurden jeweils 2x2 μm^2 große Bereiche im Abtastmodus vermessen.

Für die Oberfläche der MnO-Schicht ergibt sich für 1 cm^2 geometrische Fläche 1,028 cm^2 . Die MnO₂-Oberfläche adaptiert nicht die Struktur des Substrates, stattdessen wachsen kurze Dendriten bzw. nadelförmige Strukturen auf. Die Oberfläche bei dieser Probe beträgt auf 1 cm^2 geometrische Fläche 1,374 cm^2 . Die Rauigkeit und Oberflächengröße des ITO/Au-Substrates und der darauf abgeschiedenen Manganoxidschichten sind in Tabelle 6 aufgelistet und wurden mit der *WSxM Software*[133] bestimmt.

Tabelle 6: Werte der Rauigkeit und Größe der Oberfläche für das Substrat ITO/Au, die Schichten ITO/Au/MnO und ITO/Au/MnO₂. Die Oberflächen wurden in Bezug auf eine geometrische Fläche von 1 cm^2 bestimmt.

	ITO/Au	ITO/Au/MnO	ITO/Au/MnO ₂
Rauigkeit [nm]	3,8	4,8	9,9
Oberflächen [cm^2]	1,013	1,028	1,374

6.1.2 Rasterelektronenmikroskopie

Mit REM-Aufnahmen kann die Oberflächenstruktur der Manganoxide ebenfalls betrachtet werden. Zudem bestätigen die hier gemachten Aufnahmen mit hoher Auflösung die Beobachtungen der AFM-Messungen. Wie zuvor wurden die Messungen an den Manganoxidkatalysatoren auf ITO/Au-Substraten durchgeführt. Die Aufnahmen wurden mit 50.000-facher bzw. 100.000-facher Vergrößerung gemessen (siehe Abbildung 30). Zudem wurde eine Bruchkante der Schicht vermessen. Im Querschnitt zeigt sich für alle Proben eine flache Oberflächenstruktur. Dies deckt sich mit den geringen Rauigkeitswerten, die zuvor mittels AFM bestimmt wurden. An der Bruchkante selbst kommt es zum Ablösen oder Auf-

schieben der Schicht, wodurch Schichtdickenmessungen nicht möglich sind. In der 50.000-fachen Vergrößerung ist für das reine Substrat eine Struktur aus Plättchen zu erkennen.

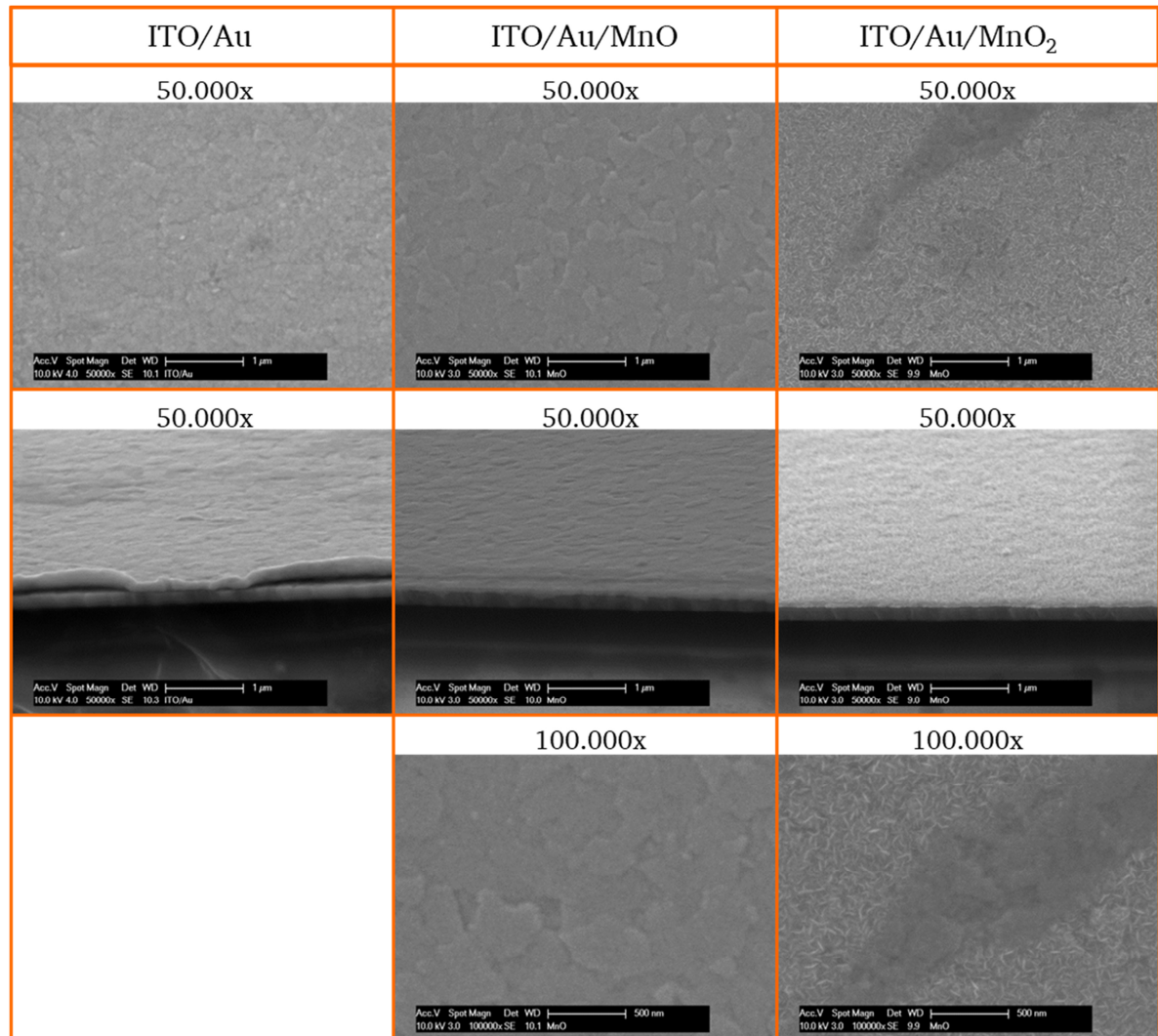


Abbildung 30: REM-Aufnahmen des ITO/Au-Substrates (links) sowie der Manganoxidschichten MnO (Mitte) und MnO₂ (rechts) auf ITO/Au. Die Aufnahmen wurden mit 10 kV Anregungsenergie mit 50.000-facher bzw. 100.000-facher Vergrößerung gemessen.

Diese Struktur ist in beiden Vergrößerungsstufen auch bei den ITO/Au/MnO-Schichten sichtbar. Diese Ergebnisse stimmen mit den AFM-Messungen überein; allerdings sind die kugelartigen Agglomerationen hier bei der 100.000-fachen Vergrößerung nur schwach zu erkennen. Bei der 50.000-fachen Vergrößerung der ITO/Au/MnO₂-Probe sind die Strukturen des darunterliegenden Substrates noch sichtbar, sie werden aber von nadelförmigen Strukturen überlagert. Zudem ist zu erkennen, dass es Bereiche mit unterschiedlichen Strukturen gibt. In der 100.000-fachen Vergrößerung zeigt sich, dass diese Bereiche zum einen aus den schon im AFM sichtbaren Nadeln bzw. Dendriten bestehen, zum anderen aus

einem Areal besteht, das die darunterliegende Substratstruktur aus Plättchen adaptiert. Der überwiegende Anteil der Oberfläche ist aus der Nadel- bzw. Dendriten-Struktur zusammengesetzt.

6.1.3 Elektrochemische Doppelschichtkapazität

Durch die AFM-Messungen kann die Oberfläche des Katalysators bestimmt werden. Allerdings werden durch das Abtasten der Oberfläche mit einer Spitze Kanten und Ecken abgerundet sowie ein Teil der Löcher und Hohlräume nicht erfasst. Eine in der Elektrochemie gängige Methode ist die Ermittlung der Oberfläche über die Helmholtz-Doppelschichtkapazität C_{DS} . Essenziell für diese Methode ist, dass die Messung in einem Potentialbereich durchgeführt wird, bei dem keine Reaktionsprozesse an der Oberfläche ablaufen.

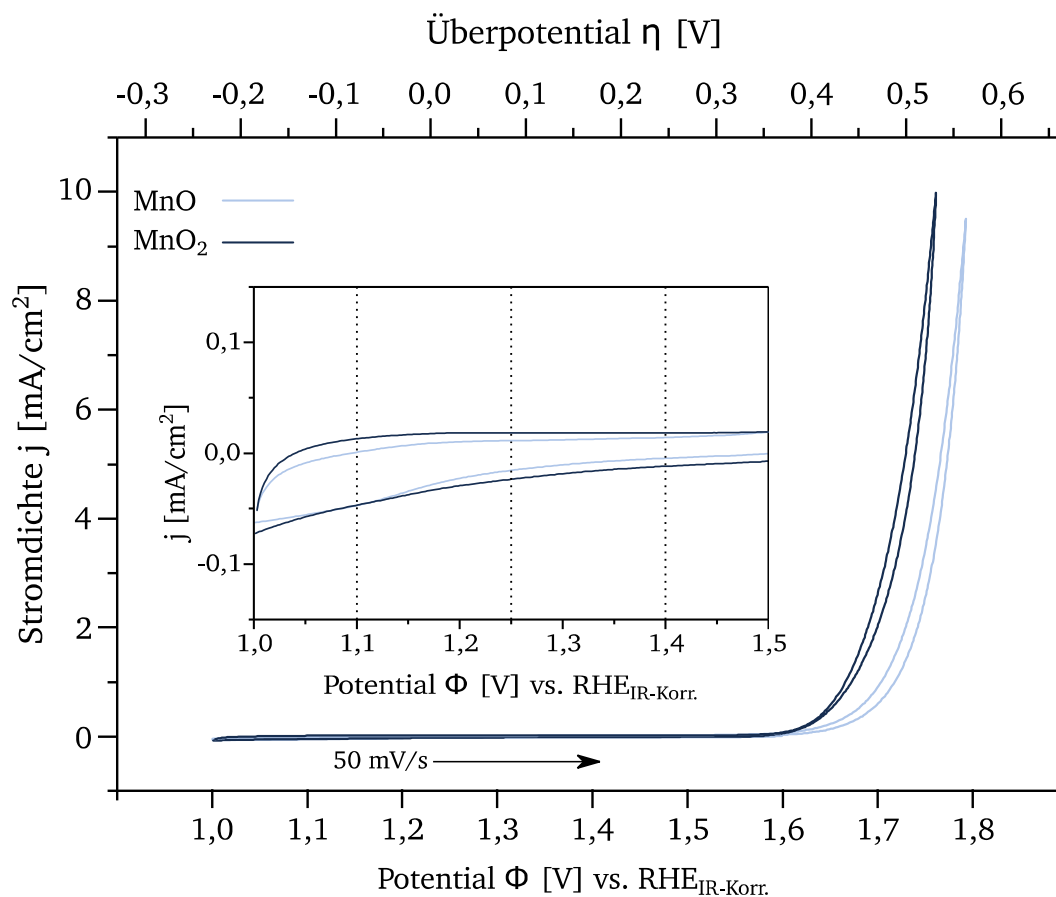


Abbildung 31: CV-Kurve des Katalysatormaterials MnO und MnO₂ auf ITO/Au-Substrat. Der eingefügte Graph zeigt die Vergrößerung des für die C_{DS} -Messung relevanten Potentialbereichs.

In Abbildung 31 sind die CV-Kurven von MnO und MnO₂ in einem Potentialbereich von 1,0 V bis 1,8 V vs. RHE dargestellt. Der zur Bestimmung der Doppelschichtkapazität rele-

vante Potentialbereich ist vergrößert, und es zeigt sich, dass unterhalb des Potentials 1,25 V eine schwach ausgeprägte Reduktionsreaktion abläuft. Die Sauerstoffentwicklungsreaktion setzt ab 1,6 V vs. RHE ein. Zwischen diesen Werten verläuft die Hin- und Rückreaktion weitestgehend parallel; es kommt also zu keiner Reaktion an der Katalysatoroberfläche. Damit kann in diesem Bereich die Doppelschichtkapazität bestimmt werden. Hierzu wurden die Potentialwerte von 1,25 V vs. RHE und 1,4 V vs. RHE ausgewählt.

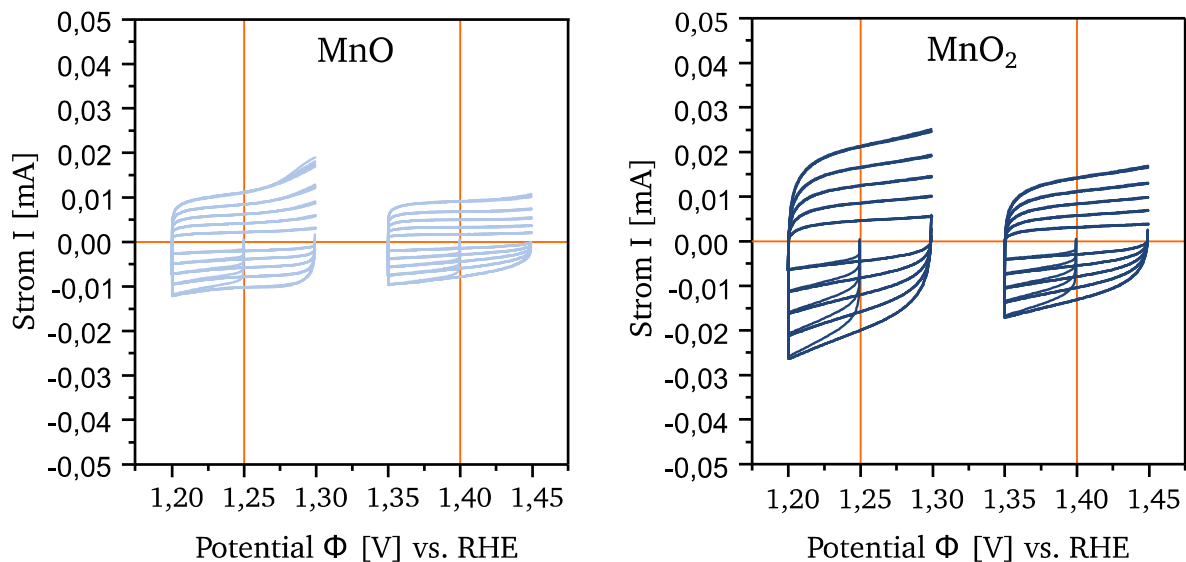


Abbildung 32: Stromspannungskurven der beiden Katalysatorschichten MnO und MnO₂ auf ITO/Au-Substraten. Gemessen an den Potentialpunkten 1,25 V vs. RHE und 1,40 V vs. RHE, die mit den orangenen Linien markiert sind. Es wurde in einem Bereich von 0,1 V mit den Vorschubgeschwindigkeiten 10 mV/s, 20 mV/s, 30 mV/s, 40 mV/s und 50 mV/s gemessen.

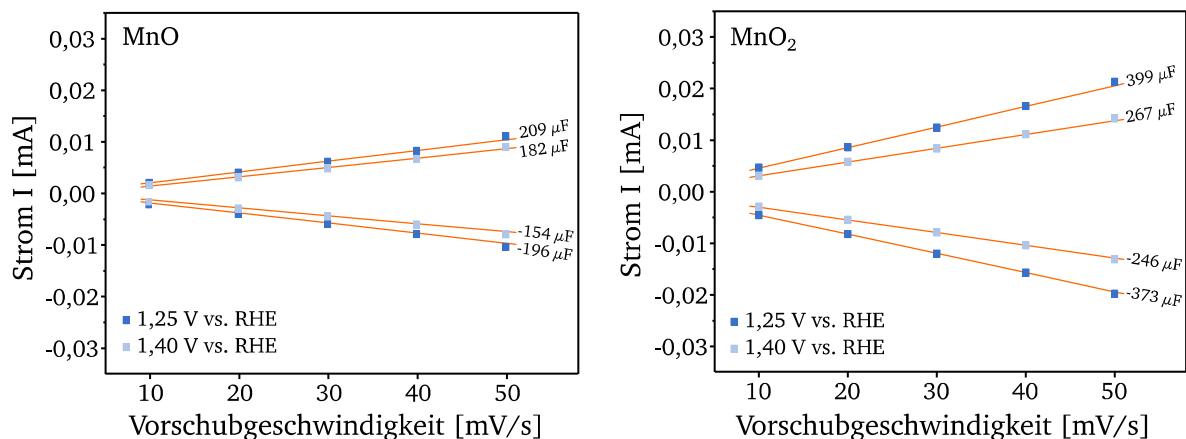


Abbildung 33: Auftragung des Stroms über die Vorschubgeschwindigkeiten für die zwei Katalysatorschichten bei zwei unterschiedlichen Potentialen. Die Steigung der Regressionsgerade ergibt die Kapazität.

Die C_{DS} kann über die differenzielle Kapazitätsmessung sowie über EIS-Messungen bestimmt werden. Für Erstere wird um einen Potentialwert (1,25 V vs. RHE, 1,4 V vs. RHE) in einem kleinen Potentialbereich (0,1 V) mit unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten (10 mV/s, 20 mV/s, 30 mV/s, 40 mV/s, 50 mV/s) jeweils die Stromspannungskurve aufgenommen (siehe Abbildung 32). Aus den resultierenden Kurven wird der Strom an den Potentialwert 1,25 V bzw. 1,40 V für die unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten abgelesen und dann aufgetragen. Dies ist in Abbildung 33 dargestellt. Durch die Messpunkte kann eine Regressionsgerade gelegt werden, deren Steigung der Kapazität des Kondensators entspricht analog zur Kapazitätsgleichung (8) aus Kapitel 2.5.

Die C_{DS} kann zudem über EIS-Messungen bestimmt werden. Dazu wird die Impedanz an einem bestimmten Potentialpunkt, hier 1,25 V vs. RHE und 1,40 V vs. RHE, in einem Frequenzbereich von 0,1–100 kHz bestimmt. Diese Daten werden in einer Nyquist-Auftragung für MnO und MnO₂ in Abbildung 34 gezeigt.

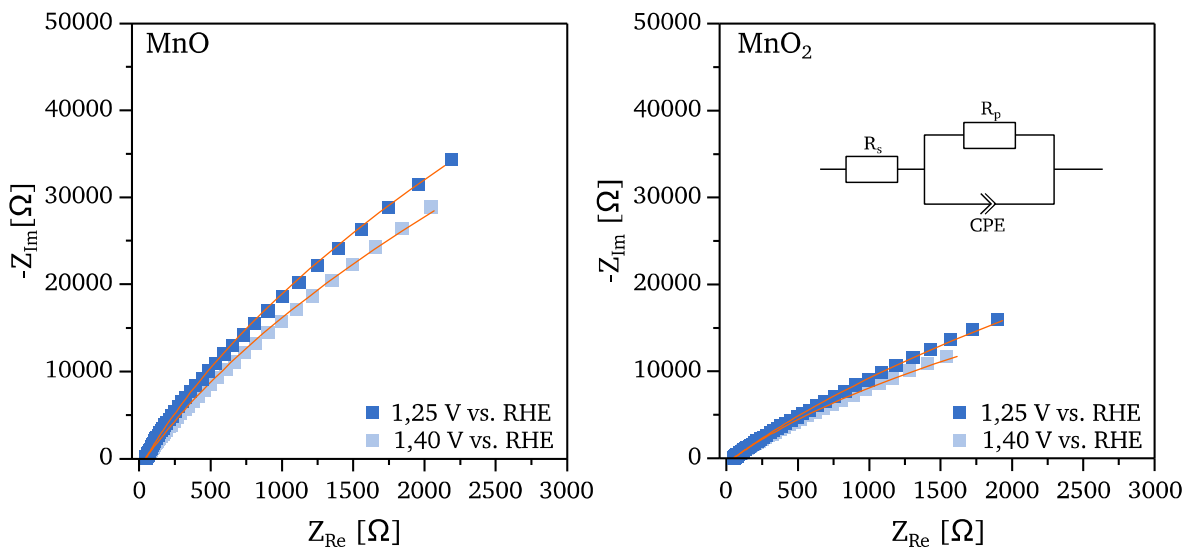


Abbildung 34: Nyquist-Auftragung der Impedanzmessungen bei unterschiedlichen Potentialen für die beiden Katalysatormaterialien MnO und MnO₂. Der Schaltkreis im rechten Bild zeigt das Ersatzschaltbild für den Fit zur Bestimmung der C_{DS} . In blau sind die gemessenen Datenpunkte aufgetragen und in orange der entsprechende Fit dazu abgebildet.

Zur Bestimmung der Widerstände und Kapazitäten aus der Nyquist-Auftragung wird ein Modellschaltkreis gewählt, der versucht, die Verlustmechanismen im Aufbau abzubilden. Das Ersatzschaltbild ist in Abbildung 34 auf der rechten Seite zu sehen. Es besteht aus einem seriellen Widerstand R_s , in dem die Elektrolyt- und die Kontaktwiderstände zusammengefasst sind. Der parallele Widerstand R_p zusammen mit dem Constant-Phase-Element (kurz: CPE) beschreiben den Ladungstransfer durch die Helmholtz-Doppelschicht. Mit die-

sem Schaltkreis wird ein Fit für die gemessenen Datenpunkte mit der Software *Gamry Echem Analyst* (Version 6.25) erstellt.

Für die Berechnung der C_{DS} aus dem Ersatzschaltbild wird Formel (19) verwendet, wobei sich die Werte für den Imaginärteil Y_0 sowie den Realteil R_p und α aus dem Fit ergeben. Der Wert für α liegt dabei zwischen 0 und 1. Er beschreibt, zu welchem Anteil das CPE einen Widerstand oder Kondensator darstellt. Dabei gilt für $\alpha = 0$, dass es sich um einen reinen Widerstand handelt und für $\alpha = 1$, dass es ein reiner Kondensator ist.

$$C_{DS} = \frac{(Y_0 * R_p)^{\frac{1}{\alpha}}}{R_p} \quad (19)$$

Für beide vorgestellten Methoden wurde der C_{DS} -Wert für die beiden Manganoxiddkatalysatoren bestimmt. Zusammengefasst sind die Ergebnisse in Tabelle 7 aufgelistet. Aus diesen Werten lässt sich gemäß Literatur [59], [134], [135] über Gleichung (9) die ECSA bestimmen. Für die Berechnung wird ein Literaturwert für die Kapazität einer ideal flachen Metalloberfläche benötigt. Dieser liegt meist in einem Bereich zwischen 20–80 μF [136], [137], wobei häufig 40 μF als Referenzwert herangezogen wird.[134]

Tabelle 7: C_{DS} -Werte für MnO und MnO₂ bestimmt über die differenzielle Kapazität- und die EIS-Messungen.

	$\Delta C_{DS} [\mu\text{F}/\text{cm}^2]$		$C_{DS} [\mu\text{F}/\text{cm}^2]$	
	Differenzielle Kapazität		Impedanzspektroskopie	
Potential	1,25 V vs. RHE	1,40 V vs. RHE	1,25 V vs. RHE	1,40 V vs. RHE
ITO/Au/MnO	203	168	214	160
ITO/Au/MnO ₂	386	257	520	352

Mit der Annahme von $C_s = 40 \mu\text{F}$ wird die Größe der Oberfläche für die beiden Manganoxiddkatalysatoren an den Potentialpunkten 1,25 V vs. RHE und 1,40 V vs. RHE berechnet. Die Werte sind in Tabelle 8 zu finden. Für die Messungen bei höheren Potentialen (1,40 V vs. RHE) ist die Größe der sich umladenden Oberfläche kleiner als bei niedrigeren Potentialen (1,25 V vs. RHE). Gleichzeitig ist die Oberflächengröße für MnO kleiner als für MnO₂. Die berechneten Flächen liegen zwischen 4–13 cm², wobei McCrory et al. berichten, dass diese so bestimmten Werte eine Abweichung von bis zu einer Größenordnung aufweisen können.[40]

Tabelle 8: ECSA der beiden Manganoxiddkatalysatoren bestimmt über die differenzielle Kapazität und die Impedanzspektroskopie. Für die spezifische Kapazität C_s wurde ein Wert von $40 \mu\text{F}$ angenommen.

Potential	ECSA [cm^2]		ECSA [cm^2]	
	Differenzielle Kapazität		Impedanzspektroskopie	
	1,25 V vs. RHE	1,40 V vs. RHE	1,25 V vs. RHE	1,40 V vs. RHE
ITO/Au/MnO	5,08	4,20	5,35	4,00
ITO/Au/MnO ₂	9,65	6,43	13,00	8,80

Im Vergleich zu den AFM-Messungen weisen die hier bestimmten Flächen eine große Abweichung auf. Für MnO betrug die mittels AFM bestimmte Oberflächengröße $1,028 \text{ cm}^2$; für MnO₂ $1,374 \text{ cm}^2$. Diese Flächen sind beide drei bis vier Mal kleiner als der ECSA-Wert. Ein Grund für die Abweichung könnte sein, dass bei der Messung des ECSA nicht nur die katalytisch aktive Oberfläche einen Beitrag zur Umladung der Kapazität liefert, sondern auch das Volumenmaterial. Ein weiterer Grund für die Unterschiede zwischen den Ergebnissen der beiden Messmethoden kann seinen Ursprung zudem in der fehlenden Standardisierung bei der Berechnung des ECSA haben. Dabei liegt der Fokus vor allem auf der Bestimmung der spezifischen Kapazität als Bezugsgröße. Dieser spezifische Wert kann nicht allgemein für alle Katalysatoren festgelegt werden, denn er ist abhängig vom Elektrolyten, dem genutzten Potential und dem Katalysatormaterial. Andererseits ist die bestimmte Oberfläche über AFM-Messungen durch die Glättung der Oberflächenstruktur tendenziell kleiner als in der Realität.

Die in diesem Abschnitt gezeigten Daten wurden im Rahmen der Promotion in der Zeitschrift für physikalische Chemie veröffentlicht.[42]

6.2 Potentialabhängige XP-Spektroskopie

Zur Bestimmung der gebildeten Oberflächenspezies und deren Anteil wurden nach der elektrochemischen Untersuchung XPS-Messungen durchgeführt. Die Probe wurde dafür aus dem UHV-System entnommen und in die Zahnerzelle eingebaut. Danach wurde für 10 min ein externes Potential angelegt, um eine potentialabhängige Umwandlung der Oberfläche zu erreichen. Die gewählten Potentiale waren 1,0 V, 1,2 V, 1,4 V, 1,6 V und 1,8 V. Um Elektrolytrückstände zu beseitigen wurde die Probe anschließend mit Reinstwasser abgespült und wieder in das UHV-System eingeschleust. Die Proben befanden sich für jeden

Potentialschritt nur ca. 5 min an der Atmosphäre, um deren Einfluss möglichst gering zu halten.

6.2.1 MnO-Katalysator

Für die MnO-Schichten auf der polierten Goldronde ergeben sich für diese Messungen die Spektren in Abbildung 35 für ansteigende Potentiale (\uparrow) und in Abbildung 36 für absteigende Potentiale (\downarrow). Die dazugehörigen Übersichtsspektren sind im Anhang in Abbildung A 4 und A 5 zu sehen. In Abbildung 35 zeigt das unterste Spektrum die hergestellte Manganoxidschicht vor Kontakt mit der Atmosphäre, wobei die Schicht der MnO-Phase entspricht. Nach dem ersten Potentialschritt (1,00 V vs. RHE) wandelt sich diese Phase zunächst in eine Mn^{3+} -Phase und mit steigendem Potential dann in eine Mn^{4+} -Phase um. Diese Veränderungen lassen sich bereits aus der charakteristischen Aufspaltungen der Emissionslinien erkennen, die in Kapitel 5.1 diskutiert wurden. Dabei ist die Veränderung des Oxidationszustandes mit einer Verschiebung des MnO_x -Anteils im O1s-Spektrum verbunden. Zudem bildet sich mit steigendem Potential bei 292,5 eV eine Emissionslinie aus, die dem $\text{K}2p_{3/2}$ des Kaliums zugeordnet werden kann. Die Bindungsenergie entspricht entweder einer Bindung mit einem Halogenid oder der Bindung an ein Metalloxid, wie beispielsweise KMnO_4 (Mn^{7+}) oder K_2MnO_4 , (Mn^{6+}). [131], [132], [138], [139] Die Umwandlung von Mn^{3+} zu Mn^{4+} entspricht der erwarteten Veränderung der Phase beim Überschreiten von 1,1 V vs. RHE nach dem Pourbaix-Diagramm. Ab einem Potential von 1,5 V vs. RHE sollte sich danach eine Mn^{5+} - bzw. Mn^{6+} -Phase bilden. In dem gemessenen Fall wird aufgrund der Kaliumspezies von der Bildung einer Mn^{6+} - oder Mn^{7+} -Phase ausgegangen. Die Spektren in Abbildung 36 zeigen, dass sich mit abnehmendem Potential die $\text{K}2p_{3/2}$ -Emission verringert und zuletzt nicht mehr sichtbar ist. Zudem erhöht sich mit steigendem Potential der Abstand zwischen der $\text{Mn}2p_{1/2}$ -Emissionslinie und dem Satelliten und verringert sich wieder mit sinkendem Potential. Vergleichbares ist in der Aufspaltung der Emissionslinien des Mn3s zu erkennen. Diese verringert sich mit ansteigendem und vergrößert sich mit sinkendem Potential. Diese Veränderung der Emissionslinienpositionen kann mit der Bildung von MnO_2 bzw. der Rückbildung von MnO erklärt werden und umgekehrt. Durch diese Änderung des Oxidationszustandes kommt es auch zu einer Verschiebung des MnO_x -Beitrages im O1s-Spektrum.

Um die Oberflächenveränderung quantitativ zu untersuchen, wurde die O1s-Emissionslinie gefittet. Dazu wurden zunächst die integralen Intensitäten des Kaliums und der Kohlenstoff-Sauerstoffverbindungen bestimmt.

Diese wurden mittels des RSF-Wertes in den entsprechenden Sauerstoffanteil umgerechnet und in den Fit des O1s-Spektrums eingefügt. Im verbleibenden Spektrum wurde ein MnO_x - bzw. ein $\text{MnOOH}/\text{Mn}(\text{OH})_2$ -Anteil angeglichen. Mit MnO_x wird der metalloxidische Anteil beschrieben, der für den Fit keiner bestimmten Manganphase zugeordnet wurde. Die dafür verwendeten Emissionslinienpositionen und Halbwertsbreiten (FWHM) sind in Tabelle 9 gelistet.

Tabelle 9: Fitparameter für die Sauerstoffanteile der MnO -Schicht. Mit MnO_x wird der metalloxidische Anteil beschrieben, der für den Fit keiner bestimmten Manganphase zugeordnet wurde. Die Emissionslinienpositionen wurden der Literatur entnommen.[132], [138], [140]–[142]

	MnO_x	$\text{Mn}(\text{OH})_2/\text{MnOOH}$	K-O	CO/COO usw.	O-Defekt-zustände
FWHM [eV]	1,1–1,2	1,3–1,5	1,2–1,5	1,5–2,0	1,3–2,0
Emissionslinienposition [eV]	529,7–530,2	530,8–531,0	530,7	531,5–532,6	531,85

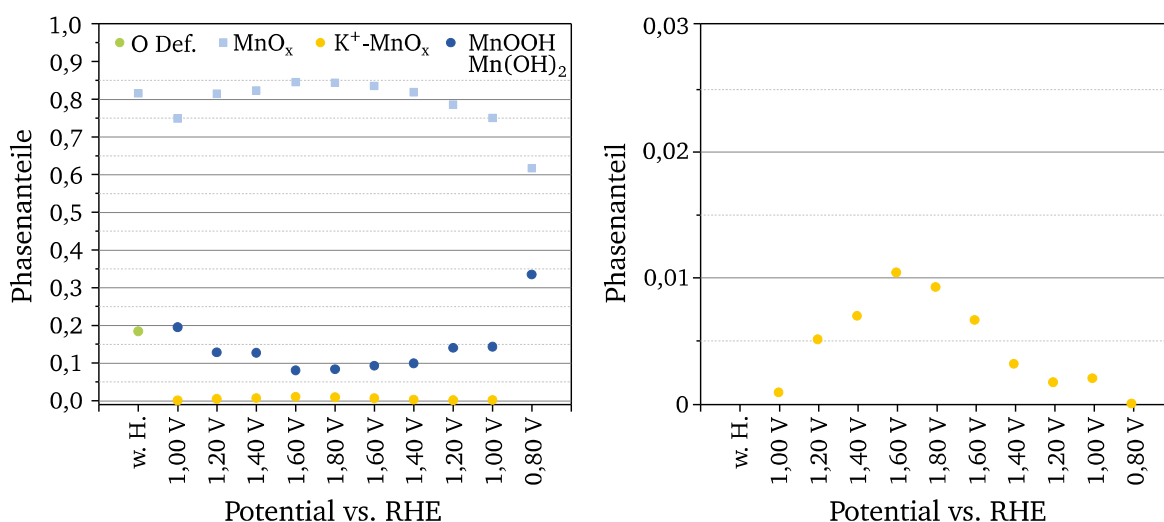


Abbildung 37: Quantitative Analyse der Umwandlung der MnO -Phase bei verschiedenen Potentialen. Links sind die Anteile an Manganoxid, Manganhydroxiden und Kalium in der Katalysatorschicht zu sehen. Rechts ist der Anteil des Kaliums vergrößert dargestellt.

Zur Veranschaulichung der Phasenanteile bei unterschiedlichen Potentialen wurde Abbildung 37 angefertigt. Die genauen prozentualen Anteile der Komponenten sind im Anhang in Tabelle A 6 gelistet. Auf der linken Seite ist der Gesamtanteil an Manganoxid, Manganhydroxid und Kalium im Katalysator bei unterschiedlichen Potentialen gezeigt. Der Anteil an Kalium in der Schicht ist relativ gering, weshalb im rechten Bild der Bereich von 0–0,03 Phasenanteilen vergrößert dargestellt ist. Der Phasenanteil der Manganoxide liegt zwischen

75–85 %. Er steigt mit steigendem Potential an und sinkt wieder mit sinkendem Potential. Der Anteil des Mangan(oxy)hydroxids zeigt einen gegensätzlichen Verlauf. Bei niedrigen Potentialen hat er einen Phasenanteil von 20 % (1,00 V \uparrow) und 15 % (1,00 V \downarrow). Mit steigendem Potential sinkt der MnOOH- bzw. Mn(OH)₂-Anteil auf 8 %. Die Anteile an Metalloxid und Hydroxid bilden zusammen ca. 95 % des Katalysators. Die restlichen Bestandteile sind Kalium und Kohlenstoff. Der Kaliumanteil in der Katalysatorschicht steigt mit steigendem und sinkt mit sinkendem Potential. Dabei bewegt er sich zwischen 0 –1 %. Bei einem Potential von 0,8 V wird der Anteil an Manganoxid zugunsten der Bildung von MnOOH bzw. Mn(OH)₂ reduziert. Der Anteil an Manganoxid beträgt hier 61,7 %, gegenüber dem Mangan(oxy)hydroxid-Anteil von 33,5 % beträgt. Bei diesem Potential ist kein Kalium auf der Oberfläche mehr messbar.

6.2.2 MnO₂-Katalysator

Entsprechend dem Messprotokoll für das MnO wurde auch die Oberfläche des MnO₂-Katalysators auf einer polierten Goldronde vermessen. In Abbildung 38 und Abbildung 39 sind die Spektren entsprechend für ansteigendes (\uparrow) bzw. absteigendes (\downarrow) Potential dargestellt. Die dazugehörigen Übersichtsspektren sind im Anhang in Abbildungen A 7 und A 8 zu sehen. Anhand der qualitativen Analyse der charakteristischen Emissionslinienaufspaltungen ergibt sich direkt nach der Herstellung der Schicht eine MnO₂-Phase. Beim ersten Potentialschritt (1,00 V \uparrow) verringert sich der Abstand zwischen dem Mn2p_{1/2} und seinem Satelliten; dies spricht für eine Verringerung des Oxidationszustandes hin zu einem Anteil an Mn³⁺. Mit steigendem Potential erhöht sich dieser Abstand wieder; es bildet sich eine Mn⁴⁺-Phase aus. Die Bestimmung der Manganphase über die charakteristischen Emissionslinienaufspaltungen ist in Kapitel 5.1 näher erläutert. Wie bereits bei der MnO-Phase bildet sich auch hier eine Emissionslinie des K2p aus, die durch ihre Position (292,5 eV) einer Bindung mit einem Halogenid oder der Bindung an ein Metalloxid, wie beispielsweise KMnO₄ oder K₂MnO₄, entspricht.[131], [132], [138], [139] Die Umwandlung von Mn³⁺ zu Mn⁴⁺ entspricht der erwarteten Veränderung der Phase beim Überschreiten von 1,1 V vs. RHE nach dem Pourbaix-Diagramm. Ab einem Potential von 1,5 V vs. RHE sollte sich danach eine Mn⁺⁵- bzw. Mn⁺⁶-Phase bilden, im gemessenen Fall wird aufgrund der Kalium Emissionslinie von der Bildung einer Mn⁶⁺- oder Mn⁷⁺-Phase ausgegangen. Mit absteigendem Potential ändern sich die charakteristischen Emissionslinienaufspaltungen nur gering. Erst ab einem Potential von 0,80 V kommt es zu einer Änderung, die eine Erniedrigung der Oxidationsstufe anzeigt.

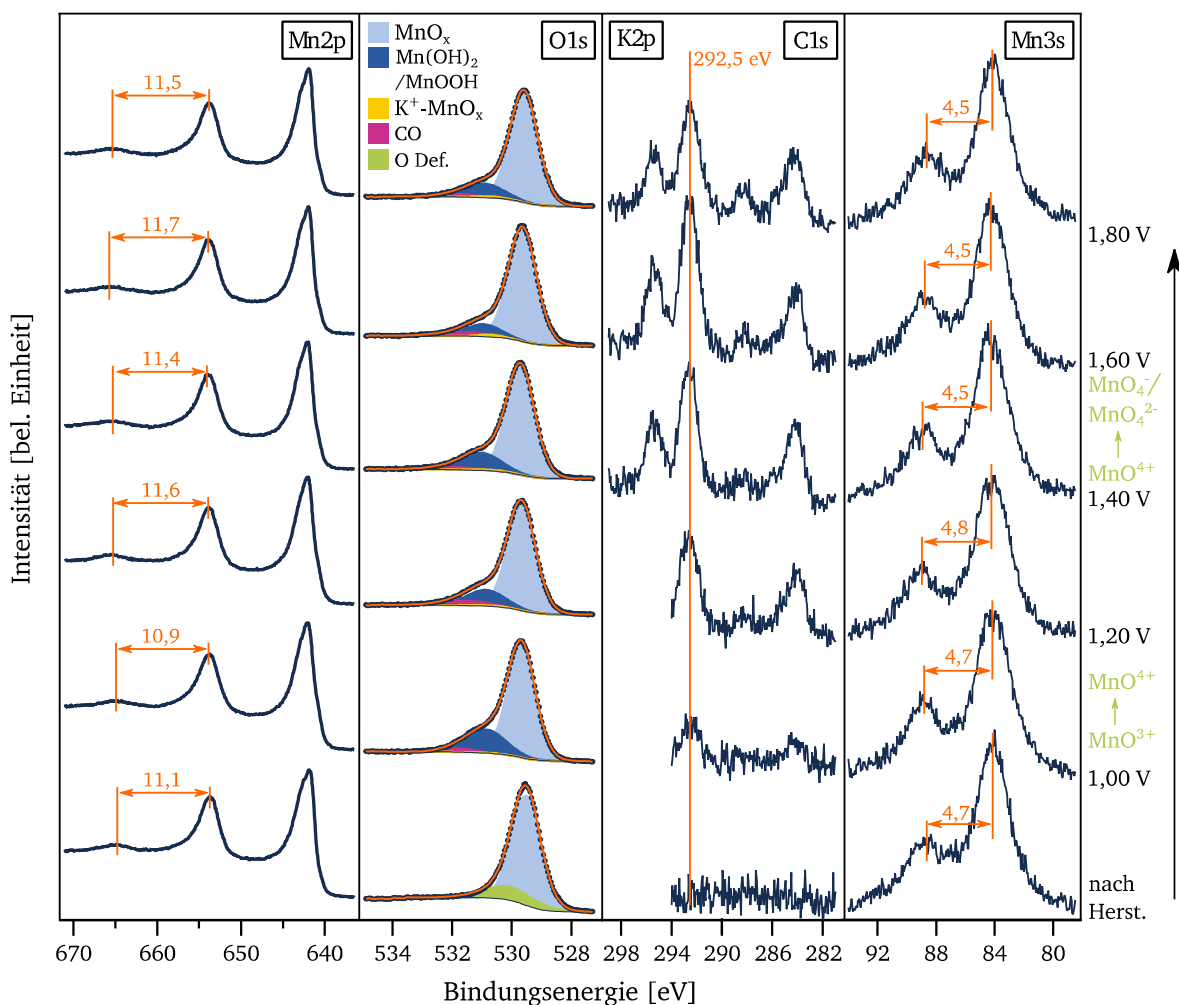


Abbildung 38: XP-Spektren der MnO₂-Phase auf einer Goldronde nach Herstellung für ansteigende Potentialschritte. Die Schicht wurde in einer Zahnerzelle mit 0,1 M KOH je 10 min beim angegebenen Potential gehalten und danach vermessen. Über das Fitten der O1s-Emission wurden die verschiedenen Phasen und deren Anteil bestimmt. Die gezeigte Mn3s-Emission ergibt sich aus einem Differenzspektrum mit der Au4f-Emission. In grün sind die zu erwartenden Phasenübergänge gemäß Pourbaix-Diagramm kenntlich gemacht. Die Abstände des Mn2p_{1/2} zu seinem Satelliten bzw. die Mn3s-Multiplettaufspaltung sind in eV angegeben.

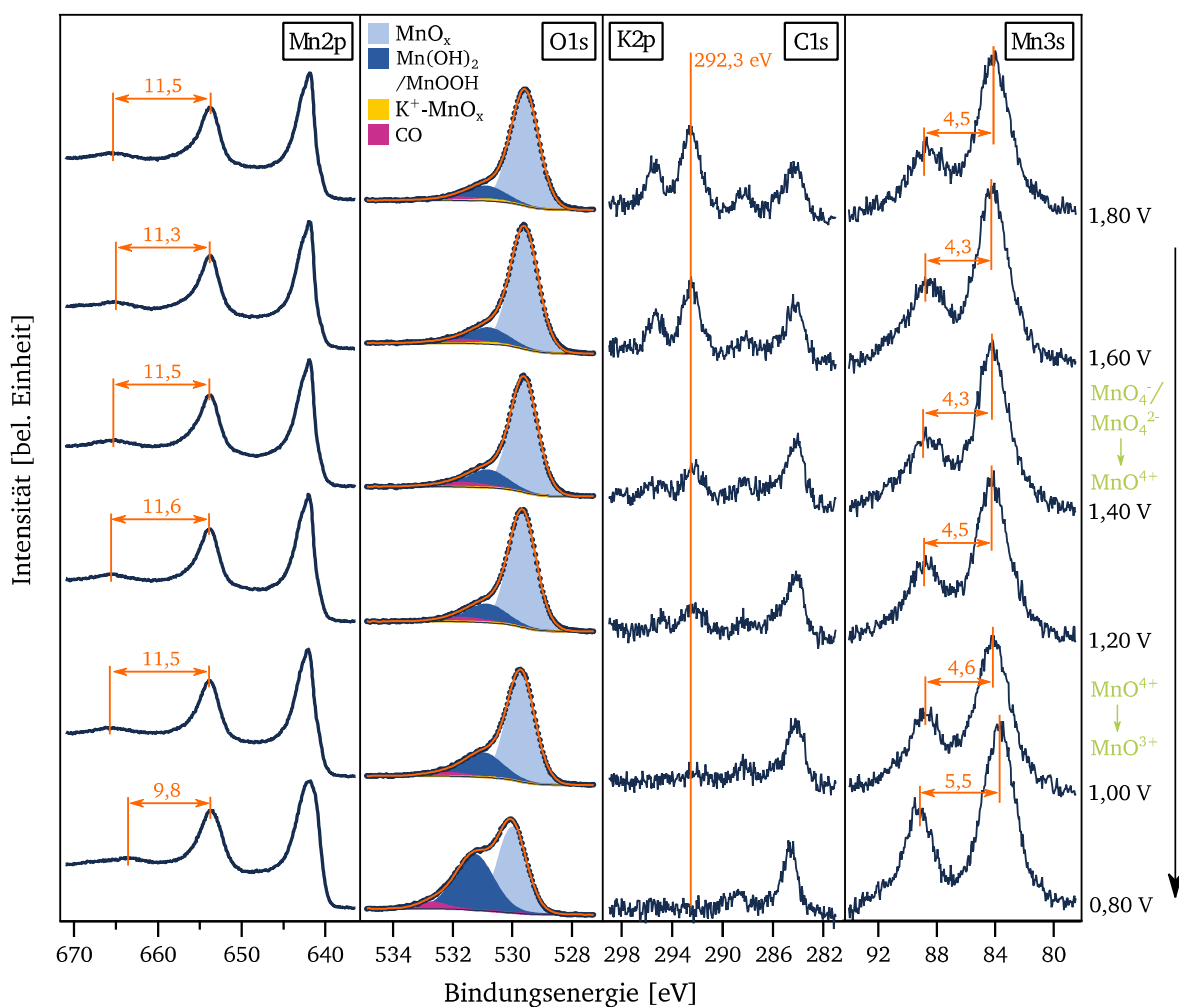


Abbildung 39: XP-Spektren der MnO_2 -Phase auf einer Goldrondelle für abnehmende Potentialschritte. Die Schichten wurden in einer Zählerzelle mit 0,1 M KOH je 10 min bei dem angegebenen Potential gehalten. Über das Fitten der O1s-Emission wurden die verschiedenen Phasen und deren Anteil bestimmt. Die gezeigte Mn3s-Emission ergibt sich aus einem Differenzspektrum mit der Au4f-Emission. In grün sind die zu erwartenden Phasenübergänge gemäß Pourbaix-Diagramm kenntlich gemacht. Die Abstände des $\text{Mn}2p_{1/2}$ zu seinem Satelliten bzw. die Mn3s-Multiplettaufspaltung sind in eV angegeben.

Zur quantitativen Untersuchung wurde auch hier die Sauerstoffemissionslinie O1s gefittet. Dazu wurde, wie bereits zuvor, der Anteil der CO- und KO-Phase im O1s-Spektrum bestimmt und in das verbleibende Spektrum eine Emissionslinie für MnO_x bzw. $\text{MnOOH}/\text{Mn}(\text{OH})_2$ angepasst. Die Parameter dazu sind in Tabelle 9 zu finden. Die Ergebnisse dieser Anteilsbestimmung sind in Abbildung 40 aufgetragen.

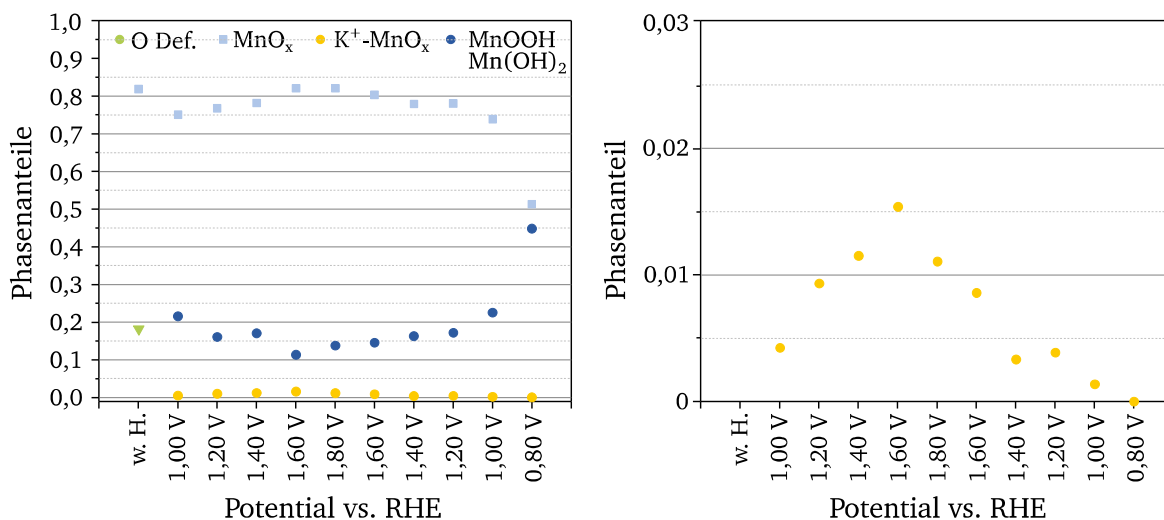


Abbildung 40: Quantitative Analyse der Umwandlung der MnO_2 -Phase bei verschiedenen Potentialen. Links sind die Anteile an Manganoxid, Manganhydroxiden und Kalium in der Katalysatorschicht abgebildet. Rechts ist der Anteil des Kaliums vergrößert dargestellt.

Nach der Herstellung besteht der Katalysator aus 82 % MnO_2 und 18 % Defektzuständen. Nach dem ersten Potentialschritt bei 1,00 V verringert sich der MnO_x -Anteil nur leicht im Vergleich zu dem von Manganhydroxid. Zwischen dem ersten (1,00 V \uparrow) und dem vorletzten (1,00 V \downarrow) Potentialschritt liegt der Gesamtphasenanteil der Manganoxidphasen zwischen 75,1 % und 82,1 %. Für die Manganhydroxid-Phase liegt der Anteil in diesem Potentialbereich zwischen 11,3 % und 22,5 %. Dabei nimmt der Manganoxid-Anteil mit steigendem Potential zu, während der Anteil an Mangan(oxy)hydroxid sinkt. Mit sinkendem Potential kehrt sich dieser Prozess um. Der Gesamtanteil an Manganoxid/-hydroxid liegt zwischen 93,4 – 97,6 %. Die restlichen Bestandteile der Katalysatorschicht sind Kalium und Kohlenstoff. Der Kaliumanteil in der Schicht steigt mit steigendem Potential auf 1,5 % an und sinkt anschließend mit abnehmendem Potential. Bei einem Potential von 0,80 V vs. RHE ist kein Kalium in der Schicht mehr messbar. Gleichzeitig nimmt der MnO_x -Anteil auf 51,3 % zugunsten der $\text{MnOOH}/\text{Mn}(\text{OH})_2$ -Phase ab; die auf 44,8 % ansteigt.

6.3 Langzeitmessungen auf rostfreiem Stahl

Bei allen Messungen in dieser Arbeit zeigen die XPS-Daten nach der elektrochemischen Untersuchung eine Emissionslinie bei einer Bindungsenergie von 92 eV (siehe Abbildung 27 und Abbildung 43). Diese hat eine höhere Intensität nach den Langzeitmessungen und kann damit, zusammen mit einer Emissionslinie bei 779,5 eV, dem Barium zugeordnet werden. Bei der elektrochemischen Vermessung wird eine 0,1 M KOH-Maßlösung von Carl Roth (Charge: 1878412) verwendet, die frei von Verunreinigungen sein sollte. Allerdings zeigt die F-AA-Spektroskopie dieser Lösung, dass sie etwa 4 mg/l Barium enthält. Dies entspricht einer Konzentration von $2,92 \times 10^{-5}$ mol.

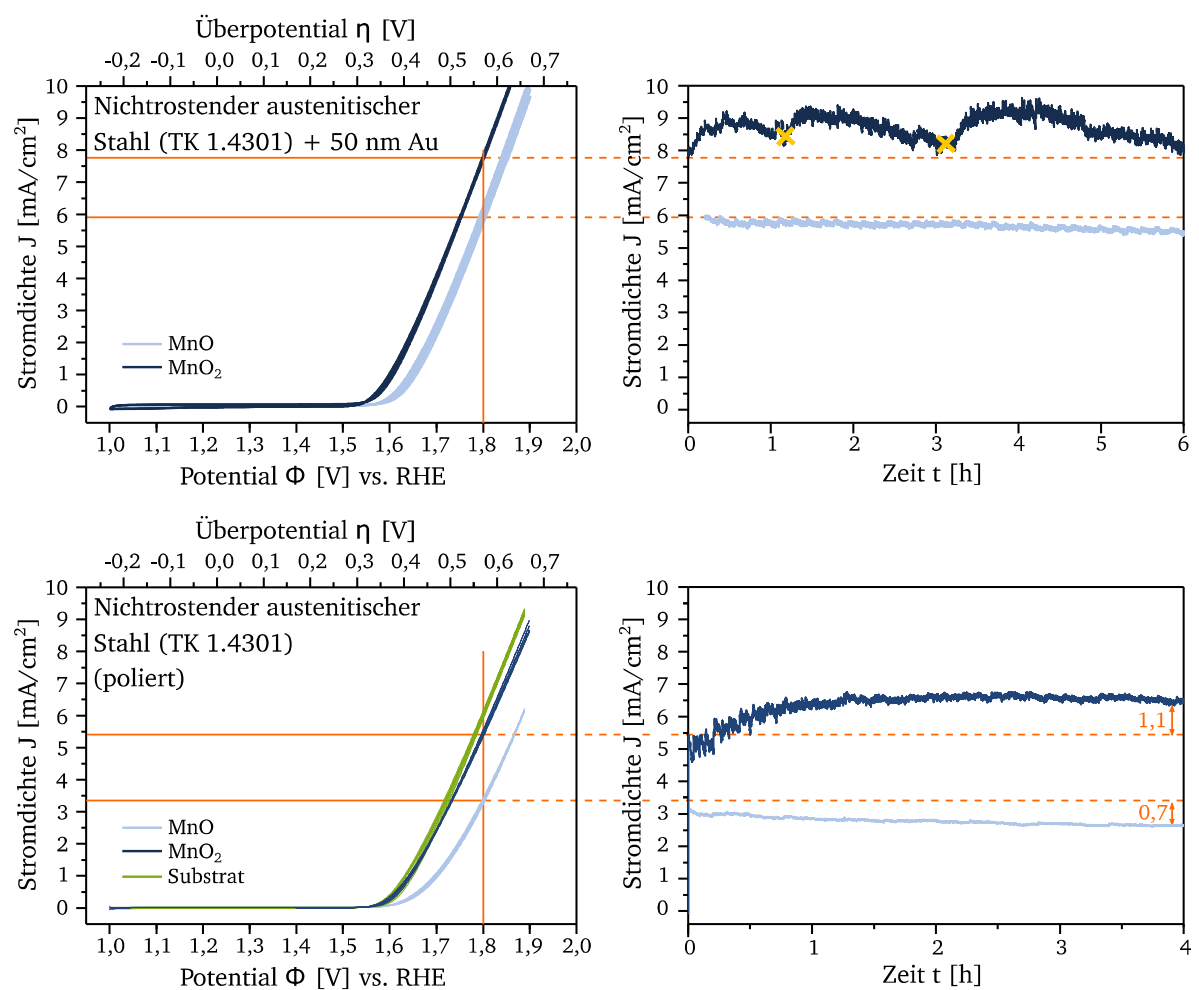


Abbildung 41: CV-Kurven und Langzeitmessungen von MnO und MnO_2 auf Edelstahl (1.4301), oben mit einer 50 nm Goldzwischen- und einer 10 nm MnO_x -Schicht, unten auf einem polierten Edelstahlsubstrat mit einer 4–5 nm MnO_x -Schicht. Mit gelben Kreuzen ist der Zeitpunkt gekennzeichnet, zu dem der Elektrolyt in der Zelle aufgrund von starker Blasenbildung ausgetauscht wurde.

Die Langzeitstabilitätsmessungen wurden an Proben bestehend aus einem Substrat aus Edelstahl (1.4301) mit und ohne einer 50 nm dicken Goldzwischenschicht für vier bzw. sechs Stunden durchgeführt. Das Substrat wurde aufgrund seiner elektrochemischen Stabilität und guten Leitfähigkeit gewählt. Die Katalysatorschichtdicken des Manganoxides betrugen dabei zwischen 4 und 10 nm. Die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchung sind in Abbildung 41 dargestellt. Sie zeigt auf der linken Seite die CV-Kurven der Manganphasen auf den zwei unterschiedlichen Substraten und rechts die Langzeitmessungen für diese Schichten. Mit orangenen Linien ist die jeweils zu erwartende Stromdichte für ein angelegtes Potential von 1,8 V eingezeichnet. Es zeigt sich sowohl für die Probe mit als auch ohne Goldzwischenschicht, dass die Stromdichte über die Messdauer bei MnO abnimmt, während sie für die MnO₂-Probe ansteigt. Bei der Probe mit der Goldzwischenschicht kann die genaue Zunahme der Stromdichte aufgrund von starker Blasenbildung nicht bestimmt werden. Die Stromdichte für die MnO₂-Probe liegt um $\sim 8 \text{ mA/cm}^2$, die der MnO-Probe knapp unter $\sim 6 \text{ mA/cm}^2$. Für die Probe ohne Zwischenschicht beträgt die Stromdichte bei 1,8 V vs. RHE $\sim 6 \text{ mA}$ für MnO₂ und $\sim 3 \text{ mA}$ für MnO. Der Unterschied in den Aktivitäten der beiden Manganoxiddkatalysatoren könnte auf die unterschiedliche Schichtdicke des Manganoxiddkatalysators oder die elektronische Anbindung an das Substrat erklärt werden. Über die vierstündige Messzeit kommt es bei der MnO₂-Probe zu einem Anstieg der Stromdichte um $1,1 \text{ mA/cm}^2$. In der gleichen Zeit sinkt die Stromdichte der MnO-Schicht um $0,7 \text{ mA/cm}^2$. Die Zunahme der Stromdichte kann nicht durch die Eigenaktivität des Stahlsubstrates erklärt werden, da dieser Effekt auch bei den Proben mit der Goldzwischenschicht auftritt. Um diese Veränderung der Aktivität genauer zu betrachten, wurden von den Proben auf den Stahlsubstraten vor und nach der elektrochemischen Untersuchung XPS-Messungen durchgeführt. Die Übersichtsspektren und die Detailspektren sind in Abbildung 42 und Abbildung 43 gezeigt.

In den Übersichtsspektren sind die Emissionslinien von Mangan, Eisen, Sauerstoff und nach der Elektrochemie auch von Kohlenstoff und Barium deutlich sichtbar. Von diesen Bereichen wurden Detailspektren aufgenommen: Gezeigt werden hier nur die Ba3d-, Ba4d-, Fe2p_{3/2}-, Mn2p- und Mn3s-Emissionslinien. Aufgrund der insgesamt schwachen Emission des Eisens vom Edelstahlsubstrat wurde nur die Fe2p_{3/2}-Linie gemessen. Aus dem Verhältnis der Intensitäten der Mangan- zur Eisen-Emissionslinie kann die Veränderung der Schichtdicke durch die elektrochemische Vermessung abgeleitet werden. Eine direkte Berechnung der Schichtdicke nach den elektrochemischen Messungen ist aufgrund der zusätzlichen Spezies (Barium und Kohlenstoff) auf der Katalysatoroberfläche nur schwer und mit großer Ungenauigkeit möglich und damit nicht sinnvoll.

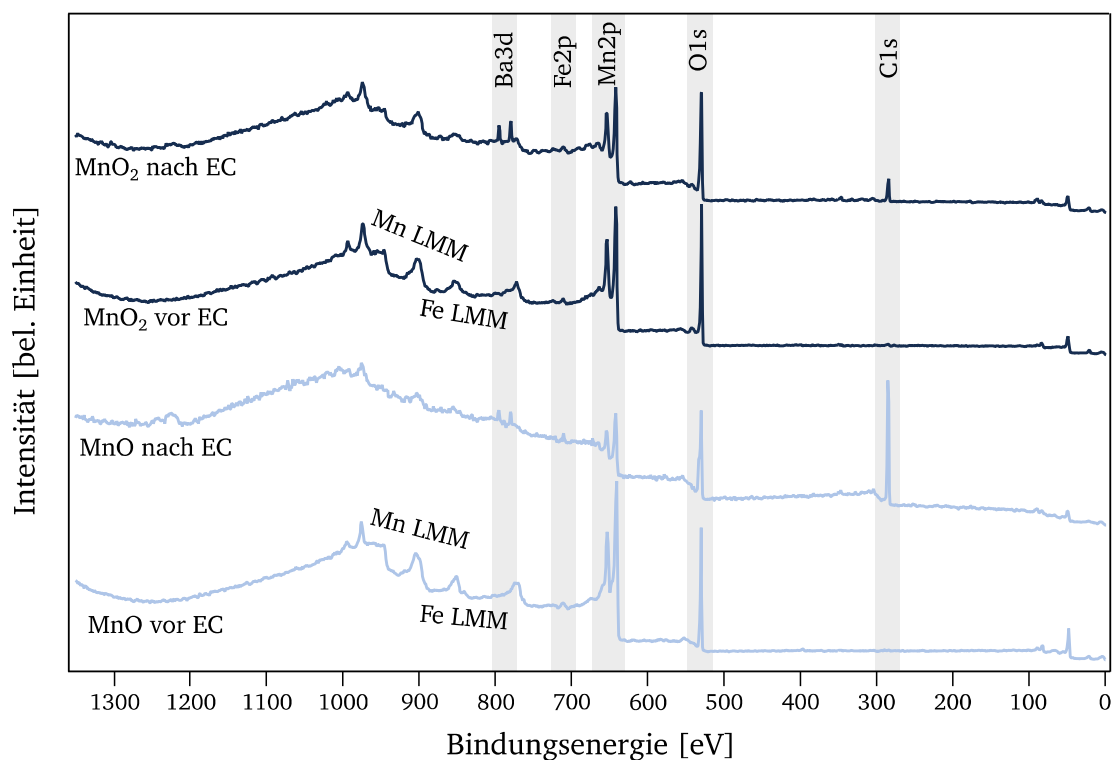


Abbildung 42: Übersichtsspektren der beiden Katalysatorschichten MnO und MnO₂ auf Edelstahl vor und nach den elektrochemischen Untersuchungen. Die deutlich sichtbaren Emissionslinien der verschiedenen Komponenten sind grau hinterlegt.

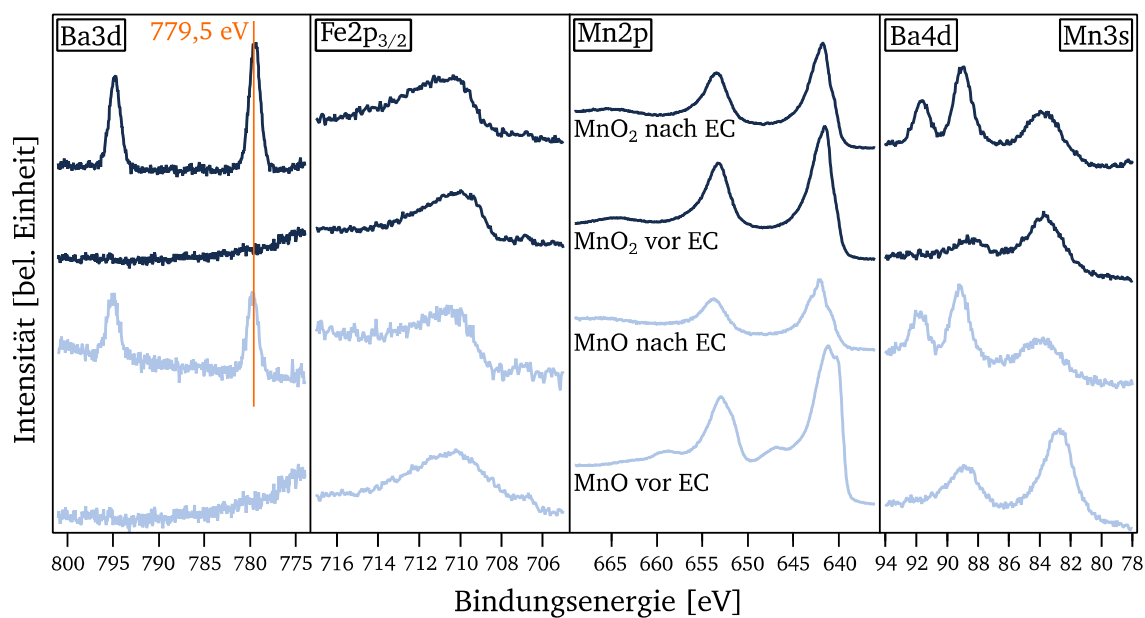


Abbildung 43: Detailspektren der beiden Katalysatorschichten MnO und MnO₂ vor und nach der elektrochemischen Untersuchung.

Aus den Verhältnissen vor und nach den elektrochemischen Messungen kann abgeleitet werden, dass sich die Schichtdicke bei der MnO-Probe um rund ein Drittel und bei der MnO₂-Probe um ca. 40 % verringert. Nach den vier Stunden andauernden Langzeitmessungen, bei einem Potential von 1,8 V vs. RHE, ist eine deutliche Barium 3d-Linie sichtbar. Die Ba3d_{5/2}-Linie entspricht in ihrer Position bei 779,5 eV einer Verbindung mit einem Übergangsmetalloxid (M_xO_y), wie BaM_xO_y. [131] Für Mangan wäre dies beispielsweise eine Verbindung wie BaMnO₄ bei dem Mangan in einem Oxidationszustand Mn⁶⁺ vorläge. Dies würde den Erwartungen aus dem Pourbaix-Diagramm entsprechen, dass sich oberhalb eines Potentials von 1,5 V vs. RHE eine Mn⁵⁺- bzw. Mn⁶⁺-Phase bildet. Das Verhältnis Mn:Ba beträgt bei beiden Proben 6:1. Zur Abnahme der Manganoxidschichtdicke und der Zunahme des Bariums an der Katalysatoroberfläche ist zudem eine Veränderung der Emissionslinienstruktur des Mn2p_{3/2} vor und nach der elektrochemischen Messung zu erkennen. Diese Änderung resultiert aus der Veränderung des Oxidationszustandes der Ausgangsphase zu Mn⁴⁺ und kann zudem mit der Bildung einer BaMnO₄ erklärt werden. Dabei ist die Veränderung vor allem bei der MnO-Phase zu erkennen.

Die zuvor dargestellten Messungen zeigen, dass die Wechselwirkung von Alkali- bzw. Erdalkalikationen mit den Manganoxid-Schichten einen Einfluss auf die elektrochemische Aktivität des Katalysators zu haben scheint. Bei den Langzeitmessungen verbessert sich die katalytische Aktivität der MnO₂-Phase und die Aktivität der MnO-Phase verschlechtert sich, während gleichzeitig Kationen an den Katalysator angelagert werden. Um den Einfluss der Kationen auf die Katalysatoren besser zu verstehen, werden im Folgenden die Katalysatoren mittels Raman-Spektroskopie untersucht.

terlegten Spektren zeigen Manganstrukturen mit einem Mn:O Verhältnis von 1:2; zusammengefasst werden sie als MnO_2 -Phasen bezeichnet. Sie alle besitzen Banden um 580 cm^{-1} und 630 cm^{-1} in unterschiedlich starker Ausprägung. Die Banden um 580 cm^{-1} werden der $A_g(1)$ -Schwingung zugeordnet. Dabei bewegen sich die Sauerstoffatome parallel zu den Basalebene der $[\text{MnO}_6]$ -Oktaederlagen (siehe Abbildung 45). Die Bande um 630 cm^{-1} entspricht den Schwingungen der Sauerstoffatome senkrecht zur Basalebene und wird als $A_g(2)$ -Schwingung bezeichnet. Des Weiteren besitzen einige Phasen Oberschwingungen mit einer deutlichen Bande um 510 cm^{-1} . Hinzu kommen noch kleinere Banden um die 288 cm^{-1} , 290 cm^{-1} und 343 cm^{-1} . [79], [143], [144]

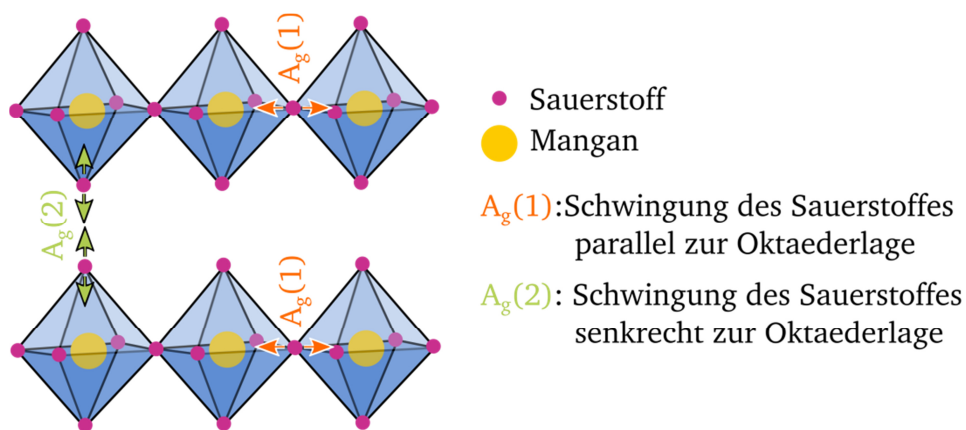


Abbildung 45: Veranschaulichung der Schwingungsmodi $A_g(1)$ und $A_g(2)$ in einer Schichtanordnung aus $[\text{MnO}_6]$ -Oktaedern. Nach einer Beschreibung aus den Quellen [79], [143], [144].

Die niederenergetischen Banden treten vor allem bei Ranciéit und Birnessit auf. Beide gehören zu den in Oktaederlagen strukturierten Manganoxidmineralien. Die anderen MnO_2 -Strukturen weisen hingegen eine Tunnelstruktur auf. Die Stöchiometrie und die Anordnung der Oktaeder für eine Auswahl an Manganoxiden sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Das Spektrum für Manganit hat im Vergleich zu den MnO_2 -Spektren diskrete Banden und ist damit eindeutig zu erkennen. Das Gleiche gilt für Hausmannit mit einer starken Bande bei 658 cm^{-1} .

Aus Tabelle 10 kann zudem die chemische Formel entnommen werden. Die Manganoxidmineralien lagern unterschiedliche Sorten von Kationen in ihre Gitter ein. Deren Menge beträgt für Hollandit und Cryptomelan 4 % und steigt für Birnessit bis auf 14,3 % an.

Für die Untersuchung der in dieser Arbeit hergestellten Manganoxide wurden die Schichten auf Goldsubstraten, deren Oberflächen durch Aufrauen vergrößert wurden (*engl.: Surface Enhanced Raman Spectroscopy, kurz: SERS*), abgeschieden.

Tabelle 10: Bezeichnungen, chemische Formeln und Anordnung der Oktaeder für eine Auswahl von unterschiedlichen Manganmineralien. Blau hinterlegt sind die Strukturen mit einem Mn:O Verhältnis von 1:2. [82]

Mineral	Chemische Formel	Oktaeder-Anordnung
Manganit	$\gamma\text{-Mn}^{3+}\text{OOH}$	1x1- Tunnel
Hollandit	$\text{Ba}(\text{Mn}_4^{+6}, \text{Mn}_3^{+2})\text{O}_{16}$	2x2-Tunnel
Romanéchit	$(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})_2(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_5\text{O}_{10}$	2x3-Tunnel
Todorokit	$(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_6\text{O}_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	3x3-Tunnel
Lithiophorit	$\text{LiAl}_2(\text{Mn}_4^{+2}\text{Mn}^{3+})\text{O}_6(\text{OH})_6$	Lagen
Birnessit	$(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	Lagen
Kryptomelan	$\text{K}(\text{Mn}_4^{+7}, \text{Mn}^{3+})\text{O}_{16}$	2x2-Tunnel
Ranciéit	$(\text{Ca}, \text{Mn}^{2+}, \text{K}, \text{Ba})(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Lagen
Hausmannit	$\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_4$	-

Dies ist notwendig, um die 5–10 nm dicken Manganschichten mit der Raman-Spektroskopie untersuchen zu können. Die Raman-Spektren der hier hergestellten Proben sind in Abbildung 46 dargestellt. Die Bezeichnung der Proben wurde mit MnO und MnO₂ als ursprünglich hergestellte Phase beibehalten, obwohl die Proben durch den Kontakt zur Atmosphäre nicht mehr die ursprüngliche mit XPS ermittelte Stöchiometrie besitzen. Zunächst wird die MnO₂-Probe betrachtet: Diese besitzt alle Banden, die den Mn⁴⁺-Phasen zugeordnet werden können. Zudem zeigt die Bande bei 390 cm⁻¹ einen Anteil von MnOOH in der Struktur an. Durch die SERS-Behandlung des Substrates werden allerdings die Schwingungsmodi im Material unterschiedlich stark verstärkt, wodurch eine detaillierte Interpretation der Intensitäten nicht mehr sinnvoll ist. Zudem ist davon auszugehen, dass es sich um eine polykristalline bis amorphe Schicht handelt, weshalb die Banden sich verbreitern. Diese beiden Faktoren erschweren eine genaue Bestimmung der vorliegenden Struktur.

Für die ursprüngliche MnO-Probe erweist sich die Interpretation als noch schwieriger. Eine Schwingungsbande, die zu einer Mn²⁺-Phase gehört, ist bei 635 cm⁻¹ nicht zu erkennen. Sie könnte allerdings durch Schwingungsmodi anderer Manganstrukturen überdeckt sein. Für MnO ist keine weitere intensive Bande bekannt. Eindeutig zu erkennen ist die Bande bei

658 cm^{-1} , die zu einer Mn_3O_4 -Struktur gehört. Die weiteren Modi dieser Struktur mit 320 cm^{-1} , 480 cm^{-1} und 492 cm^{-1} sind auch im Spektrum enthalten. Der Spektrumsbereich zwischen 510 cm^{-1} und 630 cm^{-1} kann nur durch die Banden der MnO_2 - und MnOOH -Strukturen beschrieben werden. Es ist davon auszugehen, dass es sich bei dieser Probe um eine Mischung aus Mn_3O_4 , MnO_2 und MnOOH handelt. Die Unterschiede zwischen den Ergebnissen mittels XP- und Raman-Spektroskopie sind mit der Messumgebung zu erklären. Die XP-Spektren wurden direkt nach Deposition aufgenommen, ohne dass die Probe zuvor Kontakt zur Atmosphäre hatte. Sie befanden sich immer unter Vakuum bei einem Druck kleiner als 10^{-8} mBar. Für die Raman-Messungen mussten die Probe aus dem Vakuum entnommen werden. Es ist zu erwarten, dass der Kontakt mit Luft zu Veränderung des Oxidationszustandes an der Oberfläche geführt hat.[82], [145]–[148]

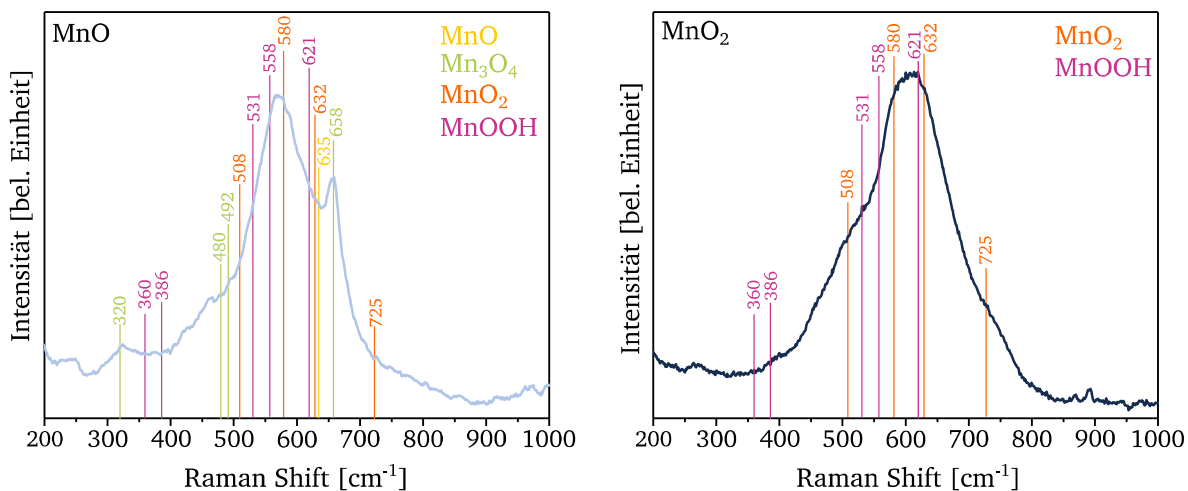


Abbildung 46: Raman-Spektren der zwei Manganoxidskatalysatoren auf SERS-Goldsubstraten. Die Hauptbanden von verschiedenen Manganoxiden sind farblich eingezeichnet. Die Bandenposition wurden der Literatur entnommen.[82], [145]–[148]

Zusätzlich zur Vermessung der trockenen Proben wurden Operando-Raman-Messungen durchgeführt. Die Spektren dieser Messungen an den zwei Manganphasen sind in Abbildung 47 dargestellt. Bereits ab einem Potential von 1,00 V weisen beide Proben eine Struktur auf, die einer Mn^{4+} -Phase entspricht. Es sind keine scharfen Banden zu erkennen, wie es für Mn_3O_4 , MnO oder MnOOH zu erwarten wäre. Für beide Proben sind Banden im Bereich von ~ 505 , ~ 586 und ~ 620 cm^{-1} zu erkennen. Dabei wird die Bande um 590 cm^{-1} ($A_g(1)$) einer Schwingung des Sauerstoffatoms parallel zur Basalebene zugeordnet, während die Bande bei 620 cm^{-1} ($A_g(2)$) einer Sauerstoffschwingung in den Zwischenraum der Basalebene zugeordnet werden kann. Die Bande um 505 cm^{-1} gehört zu einer Oberschwingung.[79], [143], [144]

Die Schwingungen $A_g(1)$ und $A_g(2)$ verändern ihre Position bei Erhöhung des Potentials. Chan et al. haben dies so gedeutet, dass diese Verschiebung der Schwingungsmodi auf die Veränderung der Oxidationszustände sowie des Abstandes zwischen den Oktaederlagen und auch auf strukturelle Verzerrungen zurückzuführen ist.[79] Für den $A_g(2)$ -Modus zeigten Julien et al., dass dieser mit zunehmendem Abstand zwischen den Oktaederlagen zu höheren Wellenzahlen schiebt. Dies untersuchten sie anhand der Einlagerung unterschiedlicher Kationen in die Birnessit-Struktur.[144] Bei der MnO-Schicht verschiebt sich der $A_g(2)$ -Modus von 618 zu 632 cm^{-1} mit zunehmendem Potential, was auf eine Vergrößerung des Basalebenenabstandes zurückgeführt wird. Bei der MnO_2 -Schicht verschieben sich die Position des $A_g(1)$ -Modus und parallel dazu die Oberschwingung bei 510 cm^{-1} um insgesamt jeweils 21 cm^{-1} . Der Schwingungszustand des $A_g(1)$ zeigt die Schwingung der Sauerstoffatome parallel zur Oktaederlage an.

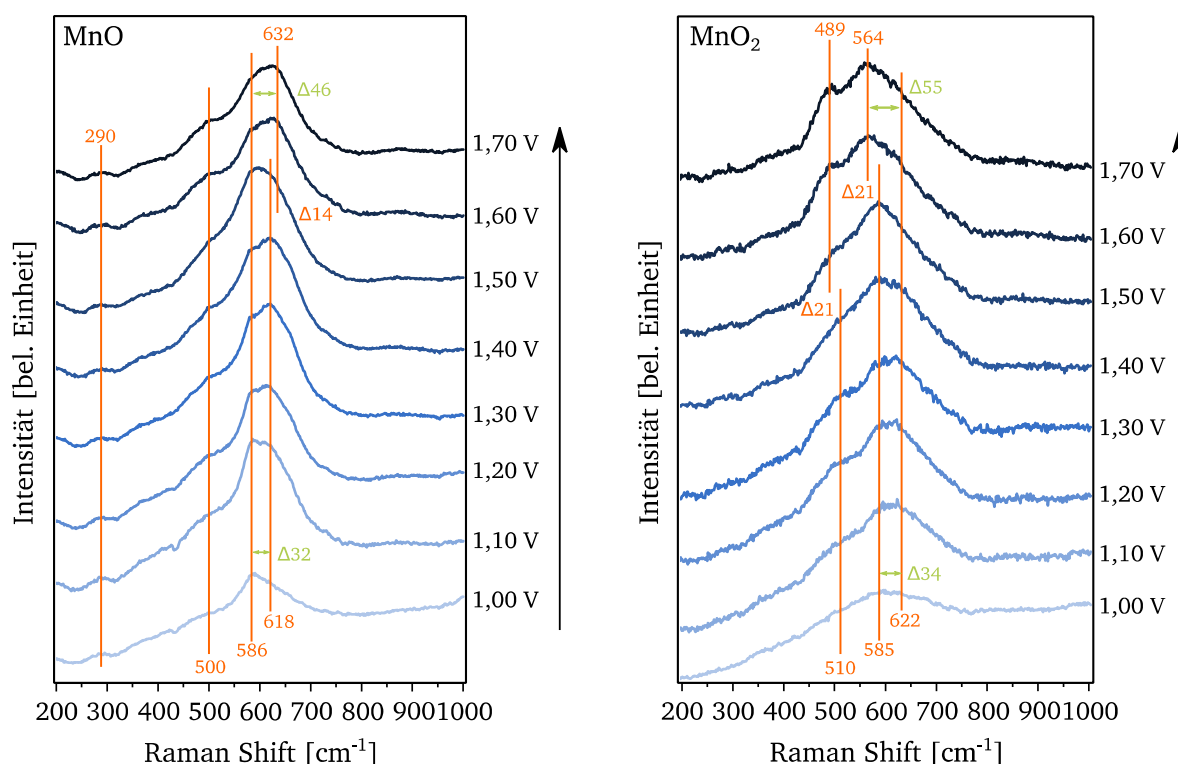


Abbildung 47: Operando-Raman-Spektren der beiden Manganphasen auf SERS-Goldsubstraten. Die Proben wurden in der TCS-Raman-Zelle in einem Potentialbereich zwischen 1,00 V und 1,70 V in 0,1 V Schritten vermessen. Als Elektrolyt wurde 0,1 M KOH benutzt.

Die MnO-Katalysatorschicht weist zudem noch eine Bande bei 290 cm^{-1} auf. Diese tritt bei den in Oktaederlagen angeordneten Manganoxiden auf, wie z. B. Birnessit. Dieses Merkmal ist für das MnO_2 nicht zu sehen. Es ist ein Indikator dafür, dass es sich bei der MnO_2 -

Schicht um ein tunnelstrukturiertes Manganoxid und bei der MnO-Schicht um ein lagenstrukturiertes Manganoxid handeln könnte.

6.5 Diskussion

Auf den vorhergehenden Seiten wurden die Ergebnisse von verschiedenen Messungen an den beiden hier hergestellten Manganoxidphasen vorgestellt. Im Folgenden soll daraus ein Gesamtbild der Abläufe an der Manganoxidoberfläche während der Sauerstoffentwicklungsreaktion entwickelt werden. Durch die potentialabhängigen XPS-Messungen wurde gezeigt, dass es zu einer Wechselwirkung des Manganoxiddkatalysators mit den Kaliumionen aus dem Elektrolyten kommt. Dabei spricht die Position der Kaliumemissionsline $K2p_{3/2}$ mit 292,5 eV für eine Einbindung des Kaliums in den Mangankomplex. Der Einbau des Kaliums erfolgt mit steigendem Potential; mit sinkendem Potential verlässt das Kaliumion den Komplex wieder. Der höchste Anteil an eingebauten Kaliumionen beträgt 1 % bei MnO und 1,5 % bei MnO_2 . Durch die Langzeitmessungen wurde gezeigt, dass auch andere Kationen, wie Barium, in den Mangankomplex eingebaut werden können. Dies ist möglich, da die Ionenradien der beiden Elemente (Ba^{2+} $r = 1,34 \text{ \AA}$, K^{1+} $r = 1,33 \text{ \AA}$) nahezu gleich sind.[149] Dabei interagieren die unterschiedlichen Alkali- und Erdalkalikationen mit einem oder mehreren Sauerstoffatomen.[150] Dies wird in Abbildung 48 veranschaulicht.

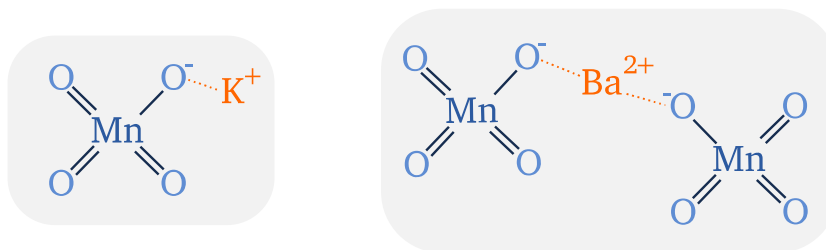


Abbildung 48: Interaktion von Alkali- und Erdalkalikationen mit einem Mangankomplex.

Aus den Schwingungsmodi sowie deren potentialabhängiger Verschiebung bei den Operando-Raman-Messungen könnte abgeleitet werden, dass die MnO-Probe eine lagenstrukturierte Mn^{4+} -Phase bildet, während die MnO_2 -Phase eine tunnelstrukturierte Mn^{4+} -Phase besitzt. Die AFM- und REM-Messungen unterstützen diese Annahme. In den Aufnahmen ist zu erkennen, dass die MnO-Probe eine kugelige, dem Substrat entsprechende Struktur aufweist, während die MnO_2 -Probe eine nadelige Struktur hat. Die zweite Struktur wird vor allem bei tunnelkoordinierten Manganoxiden beobachtet.[81], [151] Aufgrund der Beobachtungen aus den Operando-Raman- sowie den AFM- und REM-Messungen wird bei der folgenden

Interpretation mit der Annahme gearbeitet, dass eine tunnel- und eine lagenkoordinierte Manganstruktur vorliegt. Um diese Annahme abschließend zu klären, sind weitere kristallographische Messungen notwendig. Für beide Koordinationstypen ist das Einlagern von Kationen aus der Natur bekannt.[15], [82], [147] In der Abbildung 49 und der Abbildung 50 sind die jeweiligen Strukturmodelle gezeigt. Bei den tunnelstrukturierten Manganoxiden sind $[\text{MnO}_6]$ -Oktaeder über Ecken und Kanten miteinander verbunden und bilden entlang der senkrechten Achse einen tunnelartigen Hohlraum. Dabei kann eine unterschiedliche Anzahl von Oktaedern jeweils eine Seite des Tunnels bilden, sie werden in der Nomenklatur über die Anzahl der Oktaeder in a- bzw. b-Richtung beschrieben. Im Falle der Abbildung 49 liegt eine 2x2-Tunnelstruktur vor. Im Inneren des Tunnels können Kationen und Wassermoleküle eingelagert werden.

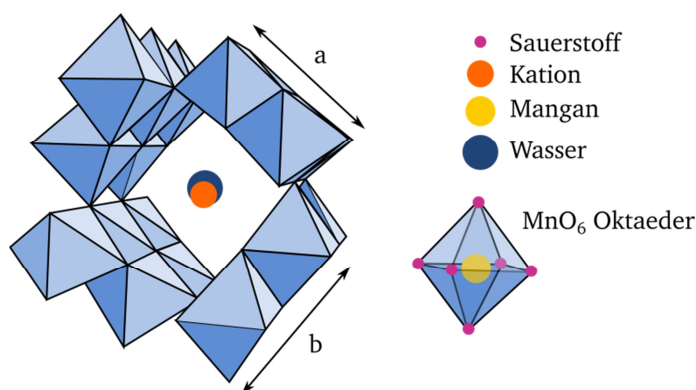


Abbildung 49: Dargestellt ist die Tunnelstruktur von Manganoxiden. Mehrere $[\text{MnO}_6]$ -Oktaeder bilden einen Tunnel, in dem Kationen oder H_2O -Moleküle eingebaut werden können. Die Anzahl der Oktaeder in a- bzw. b-Richtung geben die Größe des Tunnels an. In diesem Fall ist ein 2x2-Tunnel dargestellt. Entsprechend einer Abbildung aus [151].

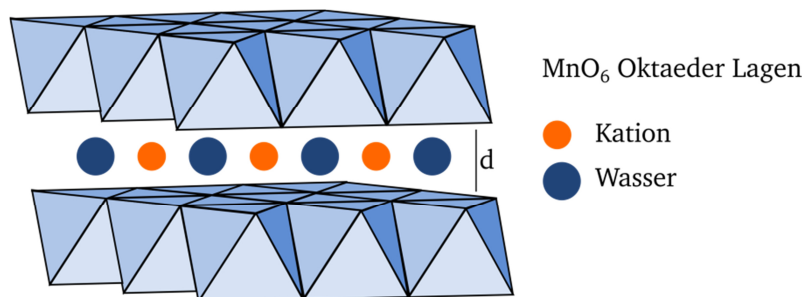


Abbildung 50: Gezeigt ist die Lagenstruktur von Manganoxiden. $[\text{MnO}_6]$ -Oktaeder bilden Lagen mit dazwischen eingelagerten Kationen und H_2O -Molekülen. Der Abstand der Oktaederlagen zueinander wird mit dem Parameter d beschrieben. Entsprechend einer Abbildung aus [152].

Bei den in Lagen strukturierten Manganoxiden sind die Basalebenen aus Oktaedern durch einen Abstand d voneinander getrennt. In diesen Zwischenbereich können analog zu den Tunnelstrukturen Kationen und Wassermoleküle eingebaut werden.

Die in den Operando-Raman-Spektren sichtbar werdenden Verschiebungen des $A_g(1)$ -Modi für die MnO_2 -Probe und des $A_g(2)$ -Modi für die MnO -Probe kann über die Einlagerung von Wasser und Kationen in die Zwischenräume erklärt werden. Im Falle der in Basalebenen strukturierten $[MnO_6]$ -Oktaeder könnte es durch den Einbau des Kations Kalium und Wasser zu einer Vergrößerung des Ebenenabstandes d kommen. Dadurch verändert sich die Schwingung der Sauerstoffatome senkrecht zur Basalebene. Dies führt zu einer Bandenverschiebung des $A_g(2)$ -Modi hin zu höheren Wellenzahlen. Bei der Einlagerung von Kalium in die Tunnelstruktur kann die Tunnelgröße nicht ausgeweitet werden. Es kann deshalb zu lokalen Gitterverzerrungen durch das Kation bzw. das Wassermolekül im Tunnel kommen. Diese Gitterverzerrungen können den Bindungsabstand der Mn-O Bindung verändern, weshalb sich die Bande $A_g(1)$ verschiebt, die die Schwingungen des Sauerstoffes parallel zu den Oktaederlagen beschreibt.[79], [143], [147] Diese Veränderung in den Schwingungsmodi unterstützt die Annahme, dass es sich um lagen- bzw. tunnelstrukturierte Manganoxidphasen handelt.

Die XPS-Messungen zeigen zunächst, dass sich für beide Ausgangsphasen – MnO und MnO_2 – während der elektrochemischen Untersuchung die gleichen Phasen bilden. Beim Anfangspotential von 1,00 V \uparrow liegt bei beiden Proben eine Mn^{3+} -Phase vor, die sich mit steigendem Potential in eine Mn^{4+} -Phase umwandelt. Ein aktivitätsbeeinflussender Unterschied zwischen den Katalysatoren könnte durch die geringere Bildung der $MnOOH/Mn(OH)_2$ -Spezies bei der MnO -Phase im Vergleich zur MnO_2 -Phase hervorgerufen werden. Für Erstere liegt der $MnOOH/Mn(OH)_2$ -Anteil in der Schicht bei 8,4 %, für Letztere ist der Wert mit 13,8 % rund ein Drittel größer. Ein weiterer Grund für die unterschiedliche Aktivität könnte der Anteil an Kalium im Mangankomplex sein. Bei der MnO -Probe wird rund 1,0 % Kalium angelagert, bei der MnO_2 -Probe sind es 1,5 %. Allerdings zeigt die Oberflächenmessung mittels AFM, dass die MnO_2 - im Vergleich zur MnO -Probe eine ca. 25 % größere Oberfläche besitzt, was den höheren Anteil an Manganhydroxid (40 % mehr) und an Kaliumionen (33 % mehr) an der Katalysatoroberfläche erklären würde.

Aus den bisher durchgeführten experimentellen Untersuchungen können zusammengefasst folgende Erkenntnisse über die hier präparierten Manganoxide gewonnen werden: Die potentialabhängigen XPS-Messungen ergeben eine Beteiligung von Kaliumkationen an der

Reaktion, sobald sich das angelegte Potential im Bereich der Sauerstoffentwicklung befindet. Die Verschiebung der Schwingungsmodi bei den Operando-Raman-Messungen der untersuchten Manganoxide zeigen, dass sich die entsprechenden Gitterstrukturen unter OER-Bedingungen aufweiten, wahrscheinlich durch den Einbau von Kationen und Wassermolekülen in die Tunnel bzw. Basalebenen des Manganoxides. Bei den Langzeitmessungen wird zudem gezeigt, dass sich das Kation Barium in den Manganoxidkomplex einbaut. Die K2p-Region wurde bei dieser Messung nicht vermessen und somit kann keine Aussage über den Anteil an Kalium getroffen werden. In diesen Messungen konnte nicht abschließend gezeigt werden, ob der Einbau bzw. das Anlagern von Kationen in den Mangankomplex im Zusammenhang mit der verbesserten Aktivität des Katalysators steht. Hierfür müssten weitere Untersuchungen an kristallographisch eindeutigen Systemen durchgeführt werden. In der Literatur wurde bisher der Einfluss von Kationen auf Birnessit von Wiechen et al. [84] untersucht. Dabei zeigte sich, dass in das Kristallsystem bevorzugt divalente Kationen eingebaut werden. Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass sich trotz eines äußerst geringen Bariumgehaltes im Elektrolyten bei Langzeitmessungen Barium in den Komplex einlagert. Zudem erwiesen sich Systeme mit eingebauten Kationen als elektrochemisch aktiver als Systeme ohne Kationen. [153]

7 Grenzfläche zwischen Substrat und Katalysator

Wie im Kapitel 5 beschrieben, ist die katalytische Aktivität von Manganoxid abhängig vom gewählten Substrat, denn die Einsatzpotentiale variieren sowohl für MnO als auch für MnO₂. Zur Untersuchung dieses Phänomens werden in diesem Kapitel die Substrate Ti/TiO₂ und Goldronde genauer betrachtet. Die anzulegenden Potentiale für eine Stromdichte von 1 mA/cm² sind für Ti/TiO₂/MnO 1,74 V, für Au/MnO 1,69 V, für Ti/TiO₂/MnO₂ 1,85 V und für Au/MnO₂ 1,66 V. Die CV-Kurven aus Abschnitt 5.3 (Abbildung 26) werden in Abbildung 51 noch einmal dargestellt.

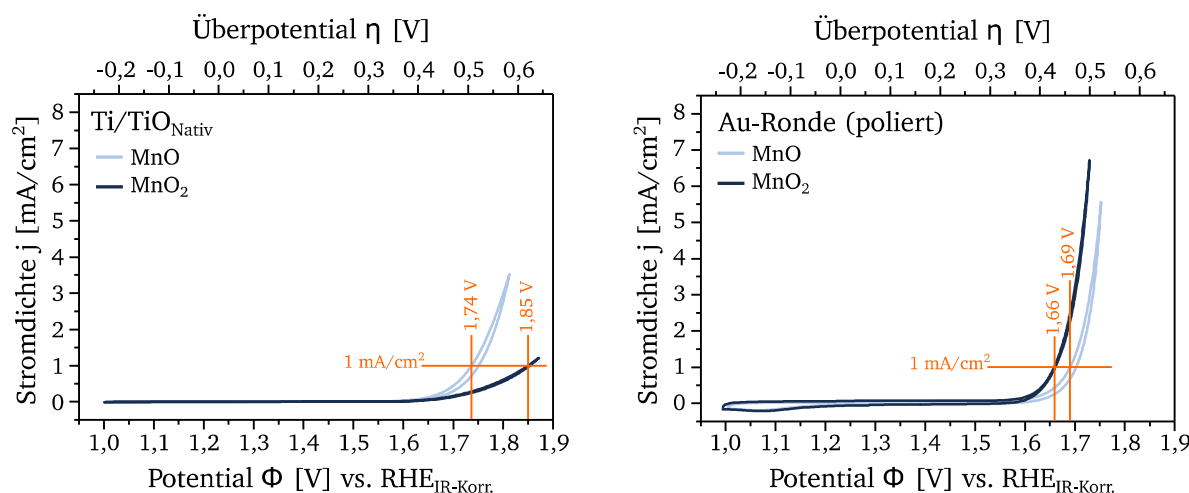


Abbildung 51: CV-Kurven der zwei Manganphasen MnO und MnO₂ auf den Substraten Gold und nativem Titan. Es wurde jeweils der zweite Zyklus des vierten Manganprotokollschruttes aufgetragen. Alle Kurven sind IR-korrigiert und auf die geometrische Fläche normiert. Diese Abbildung ist ein Ausschnitt aus Abbildung 26 und wurde um eine Kennzeichnung der Potentiale bei 1 mA/cm² ergänzt (orange Linien).

Um die Veränderung in der katalytischen Aktivität der Manganoxide genauer zu betrachten, wird zunächst die Kontaktbildung dieser Systeme mittels XPS untersucht. Außerdem werden diese vier Systeme mittels Impedanzspektroskopie vermessen.

7.1 XPS-Analyse der Grenzfläche zwischen Substrat und Katalysator

Zur Bestimmung der Kontaktbildung werden sogenannte Grenzflächenexperimente durchgeführt. Dazu werden auf das Substrat schrittweise dünne Schichten des Manganoxids abgeschieden und nach jedem Abscheideschritt XP-Spektren aufgenommen. Aus der Verschie-

bung der Kernemissionslinien, parallel zur Valenzbandkante, kann die Bandverbiegung im Material bestimmt werden. Im Folgenden werden zunächst die Grenzflächen von ITO/Au/MnO_x und dann von Ti/TiO₂/MnO_x gezeigt.

7.1.1 Bandanpassung der Grenzflächen zwischen ITO/Au und MnO_x

In Abbildung 52 sind die Spektren für die Grenzfläche zwischen dem Substrat Au und dem Katalysator MnO zu sehen. Es werden die Spektren von Mn2p, O1s sowie Au4d für die verschiedenen Abscheidungsschritte gezeigt. Zusätzlich zu den Rumpfspektren sind die Valenzbandspektren und die Sekundärelektronenbandkanten des Substrats und der Schicht dargestellt. Diese beiden Spektren werden genutzt, um die elektronische Struktur des Volumenmaterials zu bestimmen. Für Gold liegt die Valenzbandkante bei 0 eV, wie es für ein Metall zu erwarten ist. Die Austrittsarbeit ist dabei 4,7 eV und liegt damit im Bereich der zu erwarteten Austrittsarbeit von vakuumprozessierten Goldschichten.[154] Für andere Goldoberflächen werden Austrittsarbeiten von bis zu 5,5 eV gemessen. [149] Das MnO hat einen Valenzband-Fermienergie-Abstand von 0,6 eV und ist damit ein p-dotierter Halbleiter. Die Austrittsarbeit des Katalysators liegt bei 4,5 eV.

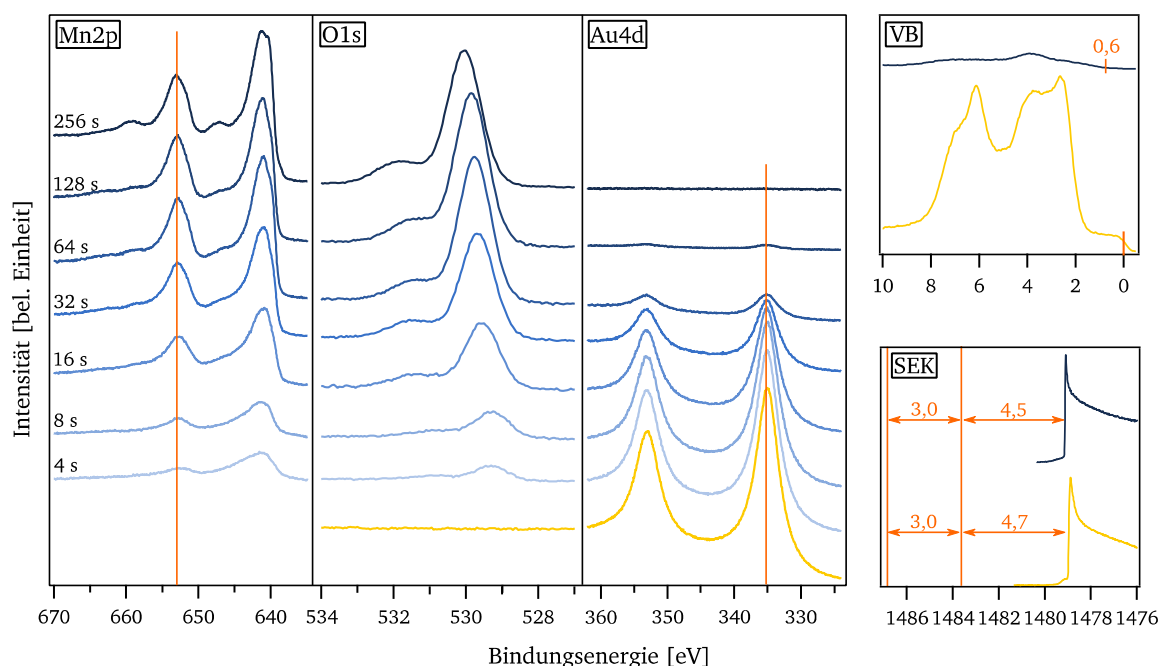


Abbildung 52: XP-Spektren zur Ermittlung der Bandanpassung zwischen dem Substrat Au (gelb) und dem Katalysatormaterial MnO (blau). Das Mn2p-Spektrum dient zur Bestimmung der Bandverbiegung im Katalysator, die Au4d-Emissionslinie beschreibt die Veränderung im Substrat. Die elektronische Struktur kann über das Valenzbandspektrum und die Sekundärelektronenbandkante ermittelt werden.

Zur Bestimmung der Bandanpassung an der Grenzfläche zwischen den beiden Materialien wird für das Substrat die Au4d_{5/2}-Emissionslinie genutzt. Für das reine Substrat liegt die Au4d_{5/2}-Linie bei 535,2 eV und entspricht damit dem metallischen Goldsubstrat.[131] Mit zunehmender Schichtdicke weist die Emissionslinie keine Verschiebung in ihrer Position auf, womit gezeigt ist, dass es im Gold zu keiner Bandverbiegung kommt, wie es aufgrund der hohen Ladungsträgerdichte in einem Metall zu erwarten ist. Für die Analyse der energetischen Anpassung des Manganoxides wird die Mn2p_{1/2}-Emissionslinie verwendet. Diese zeigt bei einer Veränderung des Oxidationszustandes nur eine geringe Veränderung ihrer Bindungsenergieposition und besitzt eine symmetrischere Emissionslinie als die Mn2p_{3/2}-Linie. Damit ist ihr Emissionslinienmaximum präzise bestimmbar. Auch bei dieser Linie kann mit Zunahme der Schichtdicke keine Verschiebung beobachtet werden. Die fehlende Verschiebung zeigt an, dass es zu keiner Verbiegung im Valenz- und Leitungsband kommt. Dieser Effekt, bei dem das Fermi-niveau durch Defektzustände an eine bestimmte energetische Position gebunden ist, wird als Pinning bezeichnet.[155] Aus den gemessenen Daten kann das Banddiagramm des Systems Au/MnO konstruiert werden, das in Abbildung 53 veranschaulicht wird.

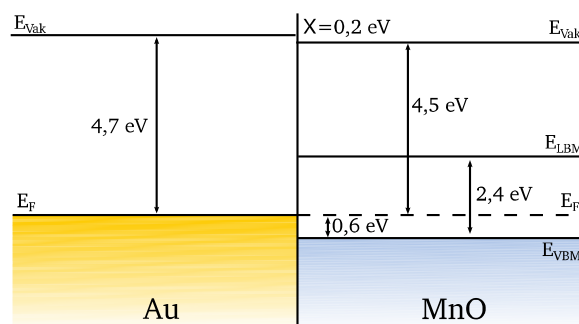


Abbildung 53: Banddiagramm des Substrat-Katalysator-Systems Au/MnO. Die eingezeichneten Energieniveaus wurden in ihrer Position und ihrem Verlauf mittels XP- bzw. UV/Vis-Spektroskopie bestimmt.

Im Banddiagramm sind die mittels XPS bestimmten Größen wie Austrittsarbeit und Abstand zwischen Valenzband und Fermienergie eingezeichnet. Zudem wurde die Bandlücke aus den UV/Vis-Messungen eingetragen. Da es an der Grenzfläche auf keiner der beiden Seiten zu einer Bandverbiegung kommt, kann aus der Differenz der Austrittsarbeiten ein Grenzflächendipol von 0,2 eV bestimmt werden.

Das O1s-Spektrum zeigt eine Verschiebung der Sauerstoffemissionslinie von 529,3 eV (4 s) zu 530,0 eV (256 s). Der charakteristische Abstand zwischen dem Mn2p_{1/2} und seinem Sa-

tellit beträgt im letzten Schritt 6 eV, was darauf hindeutet, dass sich während der Abscheidung der Oxidationszustand des Manganoxides von $\text{Mn}^{3+/4+}$ zu Mn^{2+} ändert.[113]

Bei der Grenzfläche zwischen Au/ MnO_2 wurde genau wie bei der Grenzfläche Au/ MnO vorgegangen. Die Spektren dazu sind in Abbildung 54 dargestellt. Aus den Spektren des Valenzbandes und der Sekundärelektronenbandkante wird für Gold eine Valenzbandposition von 0 eV bestimmt und 4,7 eV für die Austrittsarbeit. MnO_2 besitzt einen Abstand vom Valenzband zur Fermienergie von 0,6 eV und eine Austrittsarbeit von 6,7 eV.

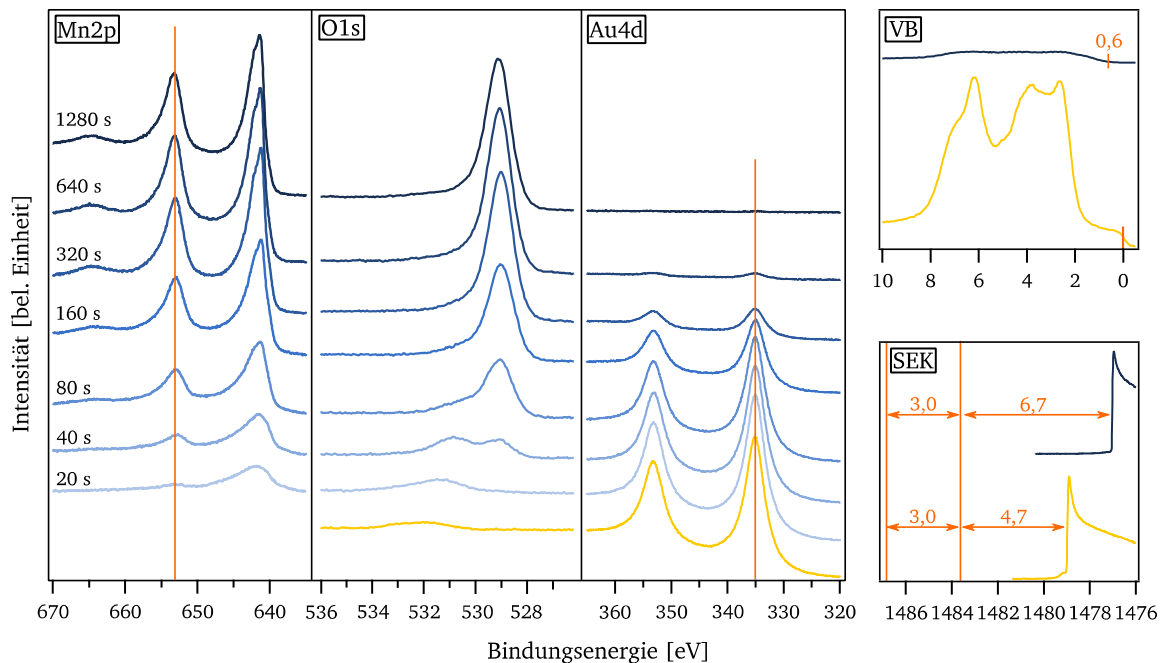


Abbildung 54: XP-Spektren zur Ermittlung der Bandanpassung zwischen dem Substrat Au (gelb) und dem Katalysatormaterial MnO_2 (blau). Das Mn2p-Spektrum dient zur Bestimmung der Bandverbiegung im Katalysator, die Au4d-Emissionslinie beschreibt die Veränderung im Substrat. Die elektronische Struktur kann über das Valenzbandspektrum und die Sekundärelektronenbandkante ermittelt werden.

Die Detailspektren der Emissionslinien Mn2p und Au4d zeigen in den Linien $\text{Mn}2p_{1/2}$ und $\text{Au}4d_{5/2}$ keine Verschiebung ihres Maximums. Daraus wird gefolgert, dass es sowohl im Substrat als auch in der Schicht zu keiner Bandverbiegung kommt. Wie zuvor pinnt die Fermienergie im Manganoxid an Defektzustände. Das aus den Spektren resultierende Banddiagramm ist in Abbildung 55 dargestellt, die Bandlücke wurde aus den UV/Vis-Messungen entnommen. Auch in diesem Fall kann der Grenzflächendipol aus der Differenz der Austrittsarbeiten bestimmt werden und beträgt 2,0 eV. Im O1s-Spektrum der reinen Au-Probe ist bereits zu Beginn eine Emissionslinie bei 532,2 eV sichtbar. Diese kann einem Peroxid auf der Goldoberfläche zugeordnet werden.[156] Mit zunehmender Schichtdicke bil-

det sich eine Linie bei 530,8 eV aus. Diese gehört zu einer Au_2O_3 -Spezies, die sich durch das Reaktivgas während der Kathodenzerstäubung gebildet haben könnte. Die Metalloxidemissionslinie bei 529,0 eV zeigt keine Verschiebung während der Schichtdickenzunahme. Der Oxidationszustand der MnO_2 -Phase bleibt konstant.

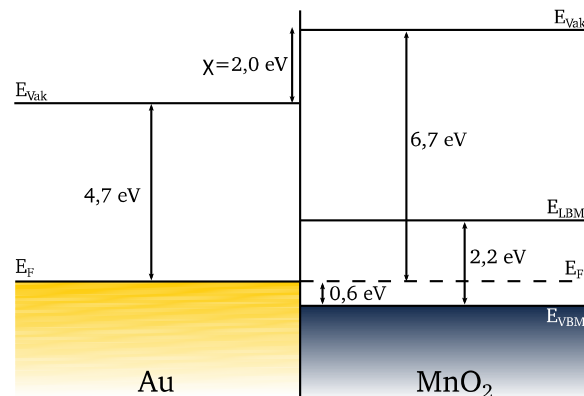


Abbildung 55: Banddiagramm des Substrat-Katalysator-Systems Au/MnO_2 . Die eingezeichneten Energieniveaus wurden in ihrer Position und ihrem Verlauf mittels XP- bzw. UV/Vis-Spektroskopie bestimmt.

7.1.2 Bandanpassung der Grenzflächen zwischen Ti/TiO_2 und MnO_x

Entsprechend der zuvor beschriebenen Grenzflächen zwischen Au/MnO_x werden auch die Grenzflächen zwischen dem Ti/TiO_2 und den Manganoxiden betrachtet. Als erstes wird das System $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{MnO}$ gezeigt, dessen XP-Spektren in Abbildung 56 dargestellt sind. Für die verschiedenen Abscheideschritte sind die Detailspektren von $\text{Mn}2p$, $\text{O}1s$ und $\text{Ti}2p$ zu sehen. Zudem wurden die Valenzbandspektren und der Sekundärelektroneneinsatz vom Substrat und der MnO -Schicht zur Bestimmung der elektronischen Eigenschaften im Volumen genutzt. Für das Titan ergibt sich ein metallisches Verhalten mit einer Valenzbandkante bei 0 eV. Die native TiO_2 -Schicht auf dem Titansubstrat besitzt einen Abstand vom Valenzband zur Fermienergie von 3,2 eV, Werte die sich mit den Literaturangaben decken.[157] Das Manganoxid hat einen Abstand von 0,6 eV zwischen Fermienergie und Valenzbandkante. Die gemessenen Austrittsarbeiten betragen für TiO_2 4,3 eV und für MnO 4,4 eV.

Für die Untersuchung der Bandverbiegung im Substrat müssen zwei Positionen der $\text{Ti}2p$ -Emission betrachtet werden. Die $\text{Ti}2p_{3/2}$ -Linie besitzt bei 453,8 eV eine kleine Emissionslinie, die dem metallischen Titan zugeordnet werden kann.[158], [159] Diese verschiebt sich nicht mit zunehmender Schichtdicke, wie es für ein Metall zu erwarten ist. Die zweite Linie

des $\text{Ti}2p_{3/2}$ liegt bei 458,7 eV und kann einem nativen Titandioxid zugeordnet werden.[157], [159], [160] Diese Emissionslinie verschiebt sich mit zunehmender Schichtdicke um 0,7 eV zu niedrigeren Bindungsenergien. Daraus lässt sich folgern, dass sich der Valenzband-Fermienergie-Abstand um 0,7 eV verringert. Die $\text{Mn}2p_{1/2}$ -Linie zeigt keine Verschiebung in ihrem Emissionslinienmaximums; es kommt zu einem Pinning an den Defektzuständen.

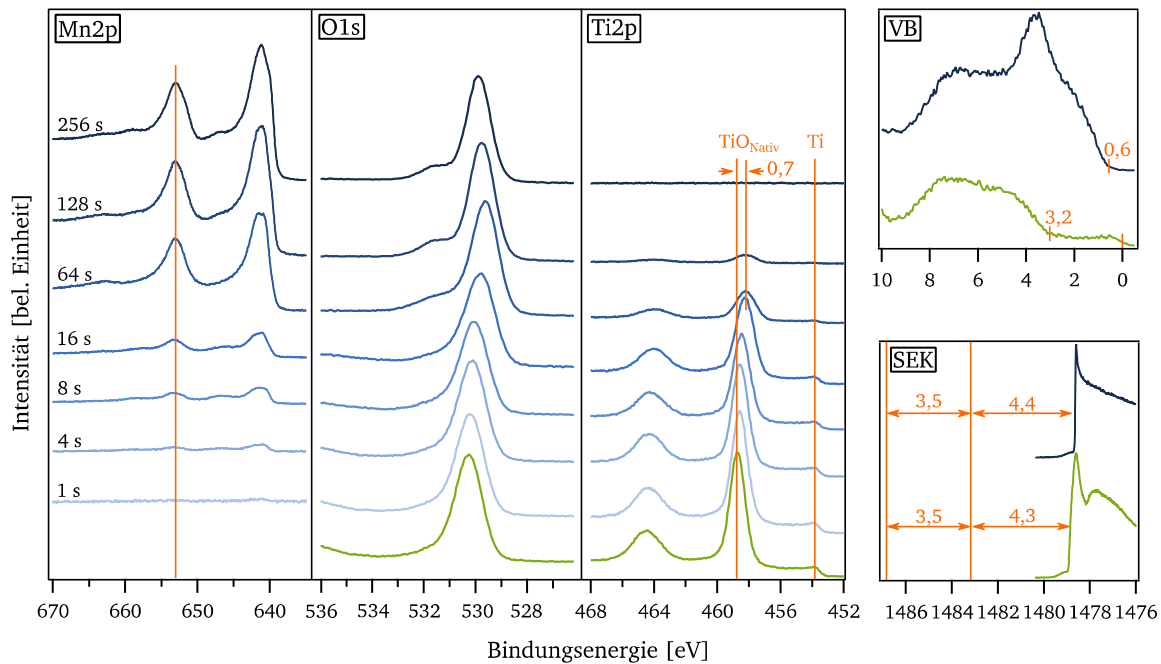


Abbildung 56: XP-Spektren zur Ermittlung der Bandanpassung zwischen dem Substrat Ti/TiO_2 (grün) und dem Katalysatormaterial MnO (blau). Das $\text{Mn}2p$ -Spektrum dient zur Bestimmung der Bandverbiegung im Katalysator, die $\text{Ti}2p$ -Emissionslinie beschreibt die Veränderung im Substrat. Die elektronische Struktur kann über das Valenzbandspektrum und die Sekundärelektronenkante ermittelt werden.

Aus diesen Informationen ist es möglich, das Banddiagramm in Abbildung 57 zu konstruieren. Links ist das metallische Titan mit der aus der Literatur entnommen Austrittsarbeit von 4,3 eV zu sehen.[149], [161] Mittig ist das native Titandioxid mit einer Bandlücke von 3,2 eV [157] und einem Abstand Valenzband zu Fermienergie von 3,2 eV abgebildet. Es handelt sich hierbei um einen stark dotierten n-Halbleiter. Das Titandioxid weist eine Bandverbiegung von 0,7 eV an der Grenzfläche zum Manganoxid auf. Daran schließt sich die MnO -Schicht an, die keine Bandverbiegung zeigt. Zwischen dem TiO_2 und dem MnO gibt es einen Valenzbandoffset von 1,9 eV, der den Transport von Löchern aus dem Substrat in das Mangan begünstigt. Der Grenzflächendipol resultiert aufgrund der

Bandverbiegung aus der Differenz der Austrittsarbeiten plus dem Betrag der Verbiegung und beträgt 0,6 eV.

Aus der O1s-Emission lassen sich in diesem Fall keine Rückschlüsse über den Oxidationszustand der Manganoxidschicht treffen. Diese Emissionslinie besteht aus zwei Beiträgen: zum einen aus dem nativen TiO_2 des Substrates, zum anderen aus dem MnO , die beide nicht problemlos voneinander unterschieden werden können.

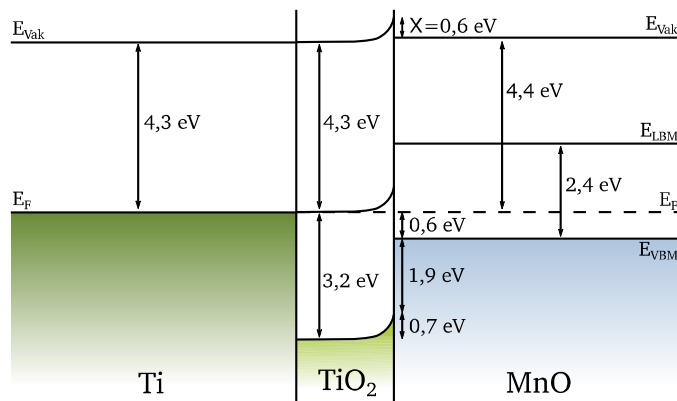


Abbildung 57: Banddiagramm des Substrat-Katalysator-Systems Ti/TiO₂/MnO. Die eingezeichneten Energieniveaus wurden in ihrer Position und ihrem Verlauf mittels XP- bzw. UV/Vis-Spektroskopie bestimmt. Aus der Literatur wurde der Wert für die Bandlücke des TiO₂ sowie die Austrittsarbeit des Ti entnommen.

Abschließend wird das Banddiagramm für das System Ti/TiO₂/MnO₂ aus den XP-Spektren in Abbildung 58 betrachtet. Diese zeigt für die verschiedenen Abscheideschritte die Detailspektren für Mn2p, O1s und Ti2p sowie für das Substrat und die geschlossene Schicht die Spektren des Valenzbandes und der Sekundärelektronenbandkante. Die Lage des Valenzbandes für das metallische Titan kann mit 0 eV bestimmt werden. Für das native Titandioxid beträgt der Abstand Valenzband zu Fermienergie 3,2 eV und für MnO₂ 0,7 eV. Die Sekundärelektronenbandkante für das TiO₂ liegt bei 4,3 eV und für das MnO₂ bei 6,4 eV.

Die Emissionslinienposition für das Titansubstrat entsprechen den zuvor beschriebenen Positionen für den metallischen Anteil 453,8 eV und für das TiO₂ 458,7 eV.[157]–[160] Für die Emissionslinie Ti2p_{3/2} ergibt sich bei zunehmender Schichtdicke für den metallischen Anteil keine Verschiebung in ihrer Position. Die Position des oxidischen Anteils verschiebt sich dagegen um 0,8 eV hin zu niedrigeren Bindungsenergien. Folglich verringert sich der Abstand zwischen Valenzband und Fermienergie. Das Emissionslinienmaximum der Mn2p_{1/2}-Linie verändert sich nicht über die zunehmende Schichtdicke. Es kommt somit auf

Seiten des Manganoxides zu keiner Bandverbiegung, da die Fermienergie des Manganoxides an Defektzuständen pinnt. Das daraus resultierende Banddiagramm ist in Abbildung 59 dargestellt.

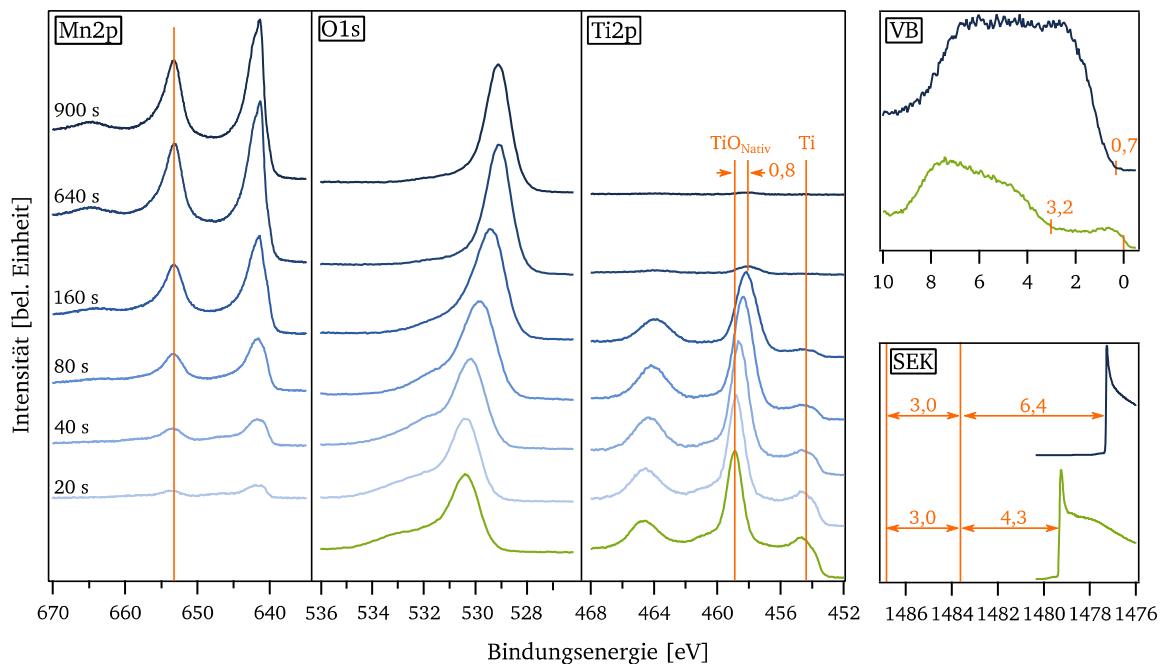


Abbildung 58: XP-Spektren zur Ermittlung der Bandanpassung zwischen dem Substrat Ti/TiO₂ (grün) und dem Katalysatormaterial MnO₂ (blau). Das Mn2p-Spektrum dient zur Bestimmung der Bandverbiegung im Katalysator, die Ti2p-Emissionslinie beschreibt die Veränderung im Substrat. Die elektronische Struktur kann über das Valenzbandspektrum und die Sekundärelektronenkannte ermittelt werden.

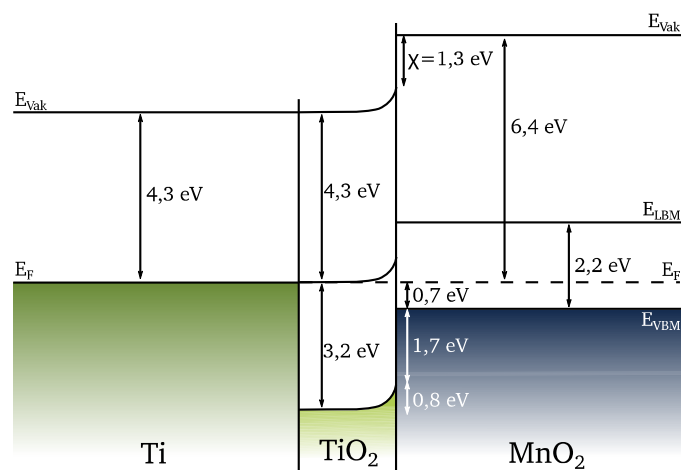


Abbildung 59: Banddiagramm des Substrat-Katalysator-Systems Ti/TiO₂/MnO₂. Die eingezeichneten Energieniveaus wurden in ihrer Position und ihrem Verlauf mittels XP- bzw. UV/Vis-Spektroskopie bestimmt. Aus der Literatur wurde der Wert für die Bandlücke des TiO₂ sowie die Austrittsarbeit des Ti entnommen.

Von links nach rechts ist zunächst das metallische Titan zu sehen, mit dem aus der Literatur entnommenen Wert der Austrittsarbeit von 4,3 eV. [161] Es folgt das native Titandioxid, mit einer Bandverbiegung von 0,8 eV zum angrenzenden Manganoxid. Die Lage der Fermienergie in der Bandlücke entspricht einem stark dotierten n-Halbleiter. Das MnO_2 zeigt keine Bandverbiegung zum nativen Titandioxid. Zwischen den beiden Oxiden kommt es zu einem Valenzbandoffset von 1,7 eV, der den Lochtransport begünstigt. Aus den Differenzen der Austrittsarbeit und der Bandverbiegung ergibt sich ein Grenzflächendipol von 1,3 eV. Auch in diesem Fall lassen sich aus der O1s-Emissionslinie keine Rückschlüsse über den Oxidationszustand der Manganoxidschicht treffen, da zwischen dem Beitrag aus TiO_2 und MnO_2 nur schwer unterschieden werden kann.

7.2 Impedanzanalyse der Grenzfläche zwischen Substrat und Katalysator

Bei der Impedanzanalyse von Schichtsystemen wird die Frequenz der angelegten Spannung variiert und es werden die Phase und der Betrag des resultierenden Stroms gemessen – in diesem Fall bei offener Klemmspannung, in einem Frequenzbereich von 0,1 Hz – 1 MHz. Aus der angelegten Wechselspannung und dem gemessenen Strom wird die Impedanz berechnet und entweder über ihren Betrag und ihre Frequenz (Bode-Plot) oder über ihren Real- und Imaginärteil (Nyquist-Plot) aufgetragen.

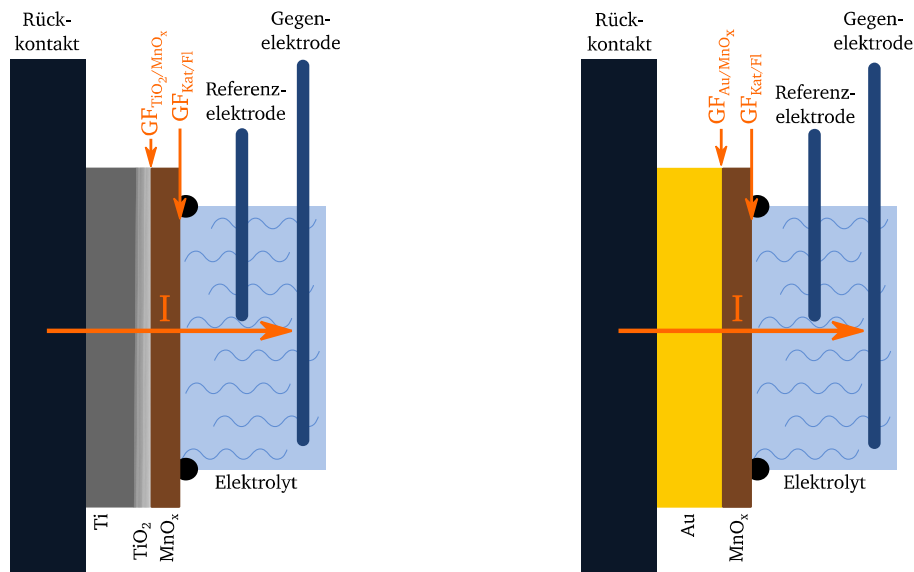


Abbildung 60: Querschnitt des Mess- und Probenaufbaus zur Bestimmung der für die Impedanzanalyse relevanten Widerstände. Links der Aufbau des Systems Ti/TiO₂/MnO_x und rechts für das System Au/MnO_x. Orange sind zum einen der Stromfluss (Lochtransport), zum anderen die relevanten Grenzflächen markiert.

Um anhand dieser Darstellungen die gewünschten Informationen zu gewinnen, ist ein Grundverständnis des Mess- und Probenaufbaus und der daraus resultierenden Verlustmechanismen notwendig. Hierfür ist der Querschnitt des Aufbaues der zwei zu untersuchenden Systeme in Abbildung 60 gezeigt. Dabei ist der Strom, in diesem Fall der Lochtransport, als oranger Pfeil eingezeichnet. Der Strom fließt bei diesem Aufbau über das Volumenmaterial des Substrates, des Katalysators und durch den Elektrolyten. Dabei passiert er zwei Grenzflächen: zum einen zwischen dem Substrat und dem Katalysator, zum anderen zwischen dem Katalysator und dem Elektrolyten. Die Verluste über das Volumenmaterial können zu einem seriellen Widerstand R_s zusammengefasst werden. Hinzu kommen RC-Glieder, die das Strom-Spannungs-Verhalten an den Grenzflächen beschreiben. Einerseits

wird dabei die Grenzfläche zwischen Katalysator/Elektrolyt beschrieben, andererseits zwischen Substrat/Katalysator. Hierbei ist zu beachten, dass in einem realen System das Verhalten der Kapazität nicht dem einer idealen Kapazität entspricht. Deshalb ist es üblich, die Kapazität einer Grenzfläche mit einem CP-Element (engl.: *Constant Phase Element*, kurz: *CPE*) zu beschreiben. Daraus ergibt sich das Ersatzschaltbild in Abbildung 61, wobei ein möglicher Austausch von Ionen über die Grenzfläche vernachlässigt wird.[162], [163]

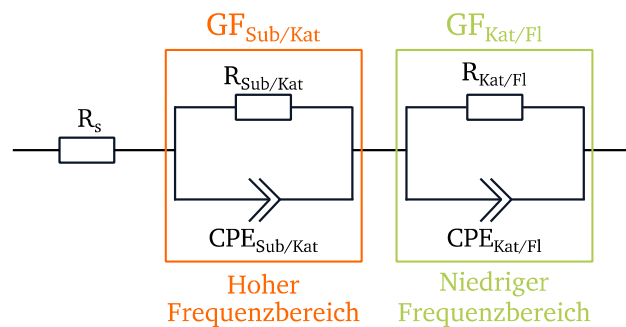


Abbildung 61: Ersatzschaltbild des Mess- und Probenaufbaues der Impedanzspektroskopie zur Beschreibung der ohmschen und kapazitiven Verluste. Es besteht aus einem seriellen Widerstand R_s zur Beschreibung der Verluste im Volumenmaterial sowie zwei RC-Gliedern, die jeweils eine der Grenzflächen zwischen Substrat/Katalysator bzw. Katalysator/Elektrolyt beschreiben.

Mit diesem Ersatzschaltbild werden die gemessenen Nyquist-Plots angefitet, um damit das Widerstandsverhalten der Bauteile zu beschreiben. Die gemessenen Datenpunkte mit den angefiteten Kurven sind in Abbildung 62 dargestellt. Für die folgenden Messungen wurde darauf verzichtet, auf die reale Katalysatorfläche zu normieren. Es wird ein reiner Vergleich zwischen den vermessenen Systemen vorgenommen, die alle eine geometrische Katalysatorfläche von $0,5 \text{ cm}^2$ besitzen. Des Weiteren wurden bei den Messungen alle Abstände im System gleich groß gehalten, so dass ihr Einfluss auf die Impedanzmessungen vergleichbar ist.

Für den seriellen Widerstand wird der Einsatzpunkt auf der Z_{Re} -Achse des Nyquist-Plots abgelesen, wobei sich Werte zwischen $45\text{--}50 \text{ } \Omega$ ergeben. Die genauen Werte für alle Messungen sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Dieser Widerstand setzt sich aus dem Elektrolytwiderstand und dem Widerstand im Substrat sowie im Katalysator zusammen. Dabei besitzt $0,1 \text{ M KOH}$ bei $20 \text{ } ^\circ\text{C}$ eine Leitfähigkeit von $0,0226 \text{ S/cm}$.[164], woraus sich ein spezifischer Widerstand von $44,25 \text{ } \Omega\text{cm}$ ergibt. Für die Zellengeometrie (mittlerer Durchmesser $\sim 1,8 \text{ cm}$) und für den Abstand zwischen den Elektroden ($\sim 2,3 \text{ cm}$) berechnet sich der Widerstandsanteil des Elektrolyten mit $\sim 40 \text{ } \Omega$. Die Beiträge aus dem Volumenmaterial der

Substrate sind $84 \text{ m}\Omega$ für Titan, mit einem spezifischen Widerstand von $42 \mu\Omega\text{cm}$ [34] bei 1 mm Substratdicke und $4 \text{ m}\Omega$ für Gold, mit einem spezifischen Widerstand von $2,24 \mu\Omega\text{cm}$ [34] und einer Substratdicke von $0,8 \text{ mm}$. Der Leitwert der Katalysatorschichten des Manganoxides liegt zwischen 10^{-3} – 10^{-4} S/m [165], woraus sich für eine Schichtdicke von 8 nm ein Widerstand von $1,6$ – $16 \text{ m}\Omega$ ergibt. Der Hauptbeitrag zum seriellen Widerstand kommt somit aus dem Elektrolyten.

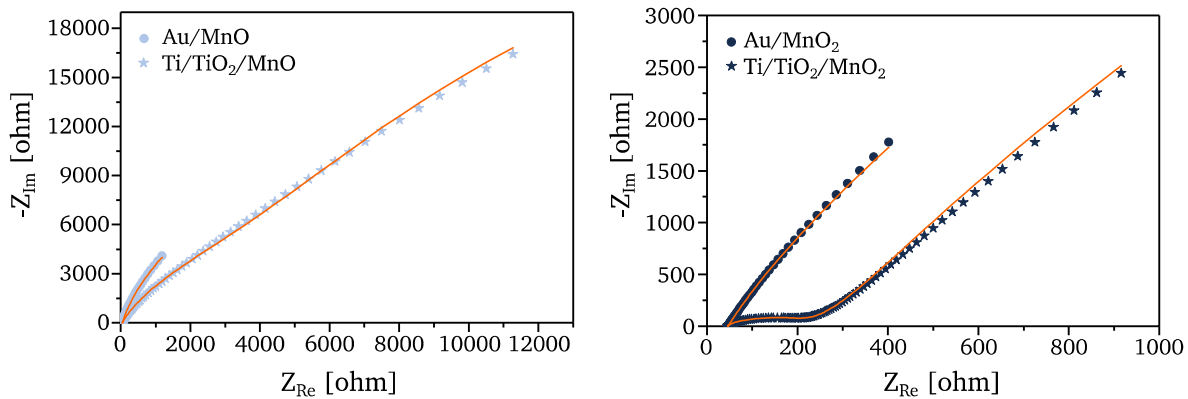


Abbildung 62: Nyquist-Darstellung der Ergebnisse der Impedanzmessungen der Katalysatorschichten MnO (links) und MnO₂ (rechts) auf der Au-Ronde und dem Ti/TiO₂-Substrat. Die Ergebnisse der Fits sind in orange eingezeichnet.

Zur Bestimmung der weiteren Beiträge zur Impedanz müssen die Nyquist-Plots in Abbildung 62 näher betrachtet werden. Zwischen den gemessenen Kurven auf dem Gold- und dem Titansubstrat ist ein grundsätzlicher Unterschied sichtbar. Bei den Au/MnO_x-Proben ist nur ein Bogen zu erkennen, während die Ti/TiO₂/MnO_x-Proben zwei Bögen aufspannen. Dabei entspricht ein Bogen jeweils einem RC-Glied. Es ist davon auszugehen, dass der Kontakt zwischen dem Goldsubstrat und dem Manganoxid einem ohmschen Kontakt entspricht, der im gemessenen Frequenzbereich keinen kapazitiven Beitrag zur Impedanz liefert. Deshalb wird das RC-Glied für diese Grenzfläche zwischen Substrat und Katalysator vernachlässigt. Für das System Ti/TiO₂/MnO₂ sind zwei Bögen deutlich zu erkennen, während sie im System Ti/TiO₂/MnO stark überlappen und nur schwer voneinander getrennt werden können. Dieser zweite Bogen im Nyquist-Plot kann auf die Grenzfläche Substrat/Katalysator zurückgeführt werden. Schmeißer et al.[166] berichten, dass bei einem Metallkontakt mit oxidischer Zwischenschicht meist kein ohmsches Verhalten für den Ladungstransfer über die Grenzfläche auftritt. Aufgrund einer elektrostatischen Doppelschicht, die sich in den XP-Spektren als Dipolabfall in den Potentialen auswirkt, kann es zu einem Spannungsoffset kommen, der mit einem RC-Glied beschrieben wird. Die bestimmten Kapazitäts- und Wi-

derstandswerte sind in Tabelle 11 gelistet. Die Werte wurden aus dem Fittes mit dem *Gamry Echem Analyst* (Version 6.25) berechnet. Dabei wurde die Kapazität des CPE mit folgender Gleichung (19) aus Abschnitt 6.1.3 aus den Fitparametern bestimmt.

$$C = \frac{(Y_0 * R_p)^{\frac{1}{\alpha}}}{R_p} \quad (19)$$

Hierin ist Y_0 der Imaginärteil, R_p der Realteil und α beschreibt den Anteil, zu dem das CPE einen Widerstand oder Kondensator darstellt.

Tabelle 11: Aus dem Fit des Nyquist-Plots berechnete Widerstands- und Kapazitätswerte für die Substrate Ti/TiO₂ und Au mit den Katalysatorschichten MnO und MnO₂.

Substrat/Katalysator	R _S [Ω]	R _{Sub/Kat} [kΩ]	C _{Sub/Kat} [μF]	R _{Kat/Fl} [Ω]	C _{Kat/Fl} [μF]
Au/MnO	50	-	-	28	436
Au/MnO ₂	46	-	-	30	1100
Ti/TiO ₂ /MnO	46	60.000	87	3	57
Ti/TiO ₂ /MnO ₂	45	185	13	119	1400

Die Ergebnisse der Fits mit mehr als einem RC-Glied sind nicht exakt. Aufgrund der hohen Anzahl an variablen Parametern (pro RC-Glied R_p , Y_0 und α) sind unterschiedliche Ergebnisse mit ähnlich guter Anpassung der Fitkurve an die Messwerte möglich. Um dieses Problem zu umgehen, ist ein möglicher Ansatz, den Einfluss der Grenzflächen unabhängig voneinander zu vermessen. Das Ergebnis für diese Grenzfläche kann dann auf das Gesamtsystem übertragen werden. Dabei ist der Probenaufbau Au/MnO_x ein solches System, in dem die Grenzfläche zwischen Substrat/Katalysator vernachlässigt werden kann. Der verbleibende Beitrag kann damit der Grenzfläche zwischen Katalysator/Elektrolyt zugeordnet werden. Das Ergebnis aus dieser Messung kann im Folgenden auf das System Ti/TiO₂/MnO_x übertragen und damit auf den Teil der Variablen beschränkt werden, die die Grenzfläche Katalysator/Elektrolyt beschreiben. Für die Systeme mit dem Katalysator MnO₂ ist es möglich, für die Grenzfläche Katalysator/Elektrolyt vergleichbare Parameter anzunehmen. Dabei ergibt sich für dieses RC-Glied eine Kapazität $C_{Kat/Fl}$ von 1100 μF beim Goldsubstrat und für das Ti/TiO₂ von 1400 μF, was eine sehr gute Übereinstimmung bedeutet. Für den Parallelwiderstand $R_{Kat/Fl}$ ergibt sich mit 30 Ω für das Goldsubstrat und 119 Ω für

das Ti/TiO₂ keine solch gute Übereinstimmung. Für die Systeme mit dem Katalysator MnO ist es nicht möglich, ein vergleichbares Set von Parametern für die Grenzfläche Katalysator/Elektrolyt zu finden. Sowohl die Kapazität $C_{\text{Kat/Fl}}$ als auch der Parallelwiderstand $R_{\text{Kat/Fl}}$ sind für das Titansubstrat nahezu eine Größenordnung geringer als für das Goldsubstrat, (vgl. Tabelle 11). Die Abweichungen von $R_{\text{Kat/Fl}}$ und $C_{\text{Kat/Fl}}$ bei der MnO₂-Phase zwischen dem Au und dem Ti/TiO₂-Substrat können mit der unterschiedlichen Oberflächenrauigkeit der Substrate begründet werden, die einen Einfluss auf die gemessene Impedanz hat. Dies trifft auch für die Systeme mit der MnO-Phase zu, allerdings erschwert die Überlagerung der RC-Glieder beim Titansubstrat die Auswertung zusätzlich und begründet damit die größeren Abweichungen.

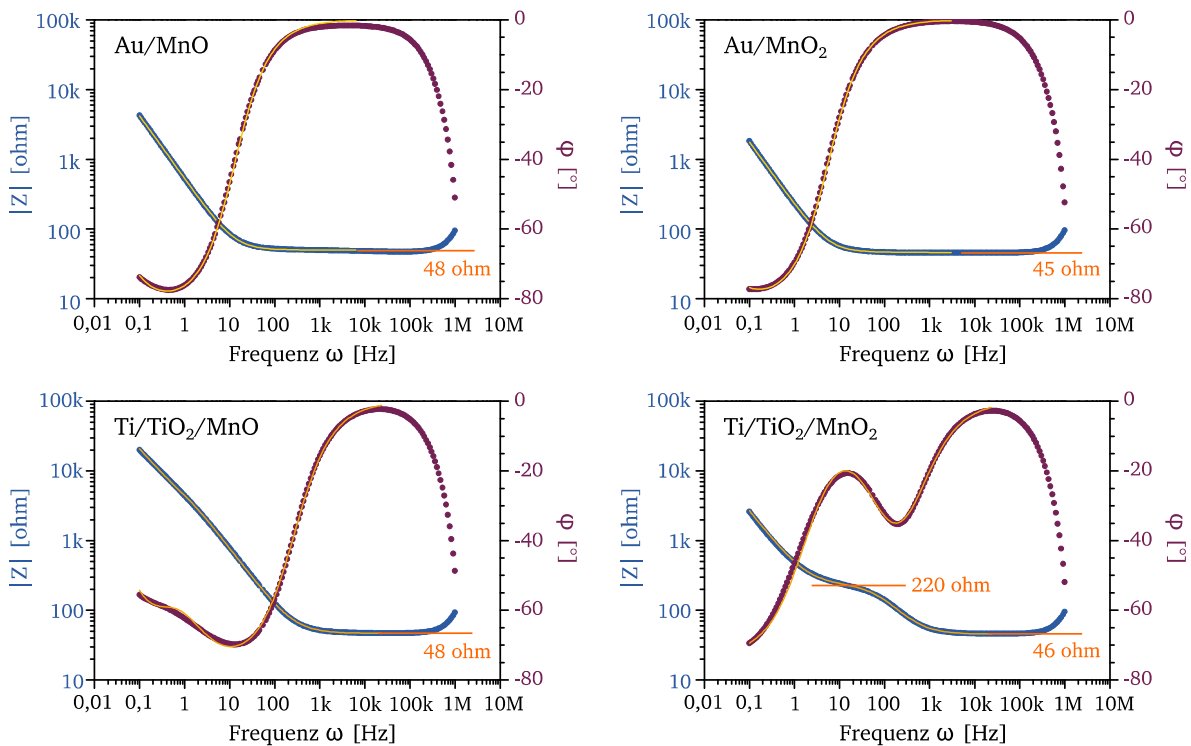


Abbildung 63: Bode-Darstellung der Ergebnisse der Impedanzmessungen der Katalysatorschichten MnO (links) und MnO₂ (rechts) auf der Au-Ronde (oben) und dem Ti-Substrat (unten). Der Betrag der Impedanz ist in blau dargestellt und die Phase in lila. Der Fit der Datenpunkte ist orange gekennzeichnet. Zusätzlich sind die Widerstandswerte der Plateaus eingetragen.

Eine andere Möglichkeit, die Impedanzen in einem Aufbau zu ermitteln, ist die Auftragung der Impedanzmessungen im sogenannten Bode-Plot. Dabei wird der Betrag der Impedanz $|Z|$ bzw. die Phase ϕ über die Frequenz ω aufgetragen, um die Widerstände zu bestimmen. Die Auftragung des kapazitiven Anteils C_{Re} über die Frequenz ω kann zur Bestimmung der Kapazitäten im System genutzt werden. In beiden Auftragungen sind die Plateaubereiche

von Interesse, da diese je nach Frequenz unterschiedlichen Widerständen bzw. Kapazitäten zugeordnet werden können. Die Auftragung des Bode-Plots ist in Abbildung 63 zu sehen. Der korrespondierende Fit aus der Nyquist-Darstellung ist in orange gezeigt, die Widerstandswerte der Plateaubereiche sind beschriftet. Für alle vier Systeme wird bei hohen Frequenzen der serielle Widerstand mit 45–48 Ω bestimmt. Diese Werte stimmen mit den seriellen Widerstandswerten aus der Nyquist-Auftragung sehr gut überein. Ein weiterer Widerstand kann nur für das System Ti/TiO₂/MnO₂ bestimmt werden, das ein Plateau bei einem Widerstandswert von 220 Ω zeigt und der Grenzfläche Substrat/Katalysator zugeordnet werden kann. Dieser Wert ist vergleichbar zu dem im Nyquist-Plot bestimmten Wert für den Widerstand $R_{\text{Sub/Kat}}$. Das System Ti/TiO₂/MnO zeigt kein Plateau und damit kann der Widerstand für $R_{\text{Sub/Kat}}$ hier nicht bestimmt werden.

Der Widerstandswert für die Grenzfläche Katalysator/Elektrolyt kann aus dieser Auftragung nicht ermittelt werden, da die dazugehörige Kapazität erst bei niedrigeren Frequenzen sättigt.

Wie bereits erwähnt, ist es möglich, analog zu Widerstandsbestimmung aus der Bode-Auftragung auch die Kapazitäten zu bestimmen. Laut Bisquert et al. [167] wird der kapazitive Anteil C^* des Systems über folgende Gleichung (20) beschrieben.

$$C^*(\omega) = \frac{1}{i\omega Z(\omega)} = C_{Re} - iC_{Im} \quad (20)$$

Dabei ist der Gesamtanteil der Kapazität C^* frequenzabhängig und kann in einen Real- und einen Imaginärteil aufgeteilt werden. Zur Bestimmung der Kapazität wird der Realteil C_{Re} über die Frequenz aufgetragen (siehe Abbildung 64). Wie zuvor wurden die Plateaus mit den dazugehörigen Kapazitätswerten beschriftet.

Die Plateaus entstehen bei Frequenzen, in denen Prozesse im System relaxieren, die wiederum durch ein RC-Glied beschrieben werden. Die Höhe des Plateaus entspricht dabei dessen Kapazität.[168] Alle hier untersuchten Systeme besitzen bei hohen Frequenzen eine geometrische Kapazität von 3,0–3,3 nF. Bei niedrigen Frequenzen kann die Doppelschichtkapazität bestimmt werden. Für die Goldsubstrate sowie für die MnO₂-Phase auf dem Titansubstrat lässt sich dieser Wert abschätzen. Eine genaue Bestimmung ist nicht möglich, da der Wendepunkt des Plateaubereichs im genutzten Frequenzbereich nicht erreicht wird. Für das System Ti/TiO₂/MnO ist kein Plateaubereich bei niedrigen Frequenzen zu sehen. Bei welcher Frequenz das Kapazitätsplateau liegt, hängt von den Widerständen im Bauteil ab.[167]

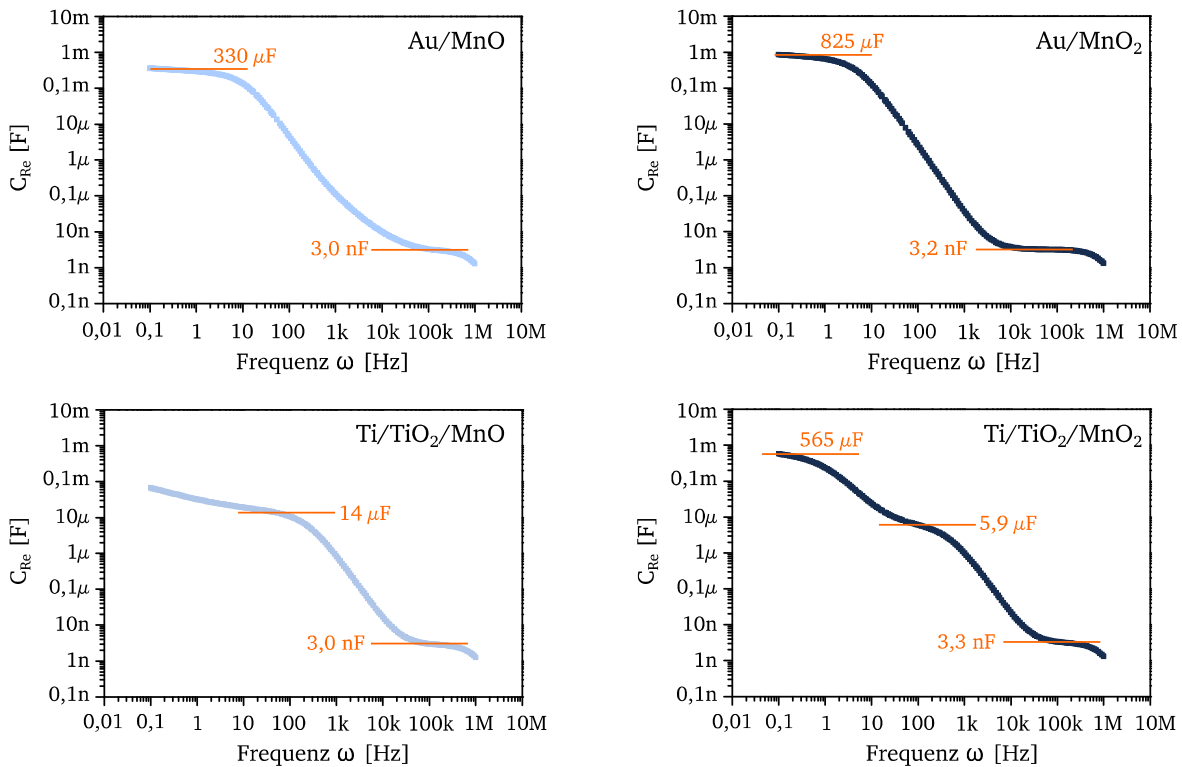


Abbildung 64: Kapazitäts-Frequenz-Plot der Katalysatorschichten MnO (links) und MnO₂ (rechts) auf der Au-Ronde (oben) und dem Ti-Blech (unten). Die Kapazitätswerte der Plateaus sind in orange eingetragen.

Für Au/MnO beträgt die Kapazität $C_{\text{Kat/FL}}$ $330 \mu\text{F}$, für Au/MnO₂ $825 \mu\text{F}$ und für Ti/TiO₂/MnO wird es mit $565 \mu\text{F}$ abgeschätzt. Für Letztere könnte die Kapazität aber auch einige $100 \mu\text{F}$ höher liegen, da der Plateaubereich noch nicht vollständig erreicht wurde. Zusätzlich ist bei den Systemen mit Titansubstrat ein weiteres Plateau in einem mittleren Frequenzbereich um die 100 Hz sichtbar. Dieses kann der Grenzfläche Substrat/Katalysator zugeordnet werden. Für Ti/TiO₂/MnO kann die Kapazität $C_{\text{Sub/Kat}}$ mit $14 \mu\text{F}$ abgeschätzt werden und für Ti/TiO₂/MnO₂ mit $5,9 \mu\text{F}$.

Zusammenfassend kann gezeigt werden, dass die Ergebnisse aus den Nyquist- und Bode-Darstellungen zu vergleichbaren, aber nicht gleichen Ergebnissen kommen. Der serielle Widerstand liegt in beiden Fällen zwischen $45\text{--}50 \Omega$. Die geometrische Kapazität kann nur im Fall der Bode-Auftragung bestimmt werden, der Parallelwiderstand des RC-Gliedes für die Beschreibung der Grenzfläche Katalysator/Elektrolyt nur in der Nyquist-Darstellung.

Die Kapazität $C_{\text{Kat/FL}}$ liegt für die Bode-Darstellung niedriger als für den Fit der Nyquist-Auftragung. Dieser Unterschied würde wahrscheinlich geringer ausfallen, wenn der genutzte Frequenzbereich in Richtung niedrigerer Frequenzen erweitert werden würde. Für das

System $\text{Ti/TiO}_2/\text{MnO}_2$ sind die Ergebnisse für die Grenzfläche Substrat/Katalysator vergleichbar, der Parallelwiderstand $R_{\text{Kat/Fl}}$ liegt bei 185 bzw. 220 Ω und die Kapazität bei 13 μF bzw. 5,8 μF für die Nyquist- bzw. Bode-Darstellung. Die Analyse des Systems $\text{Ti/TiO}_2/\text{MnO}$ ist in beiden Fällen schwierig und wahrscheinlich stark fehlerbehaftet. Der Grund hierfür könnte sein, dass das gewählte Ersatzschaltbild die Prozesse an der Grenzfläche zwischen Substrat/Katalysator nur unzureichend beschreibt. In allen Fällen sollte für weitere Untersuchungen der Probenaufbau so variiert werden, dass die Grenzflächen unabhängig voneinander untersucht werden können. Ebenso können die Schichtdicken im gesamten System verändert werden, um Auskunft über deren Einfluss auf die Gesamtimpedanz des Systems zu erhalten. Zudem würde der Datensatz vervollständigt werden, wenn der Messbereich in Richtung niedrigerer Frequenzen erweitert werden würde.

Mit der Untersuchung beider Auftragungen – Nyquist sowie Bode – wird ein umfassendes Bild der Impedanzen erhalten. Dabei bietet die Nyquist-Darstellung die Möglichkeit, die Messdaten in einen niedrigeren Frequenzbereich zu extrapolieren, mit dem Nachteil, dass die große Anzahl an frei wählbaren Variablen das Ergebnis verfälschen kann. Hierbei hilft die größere Genauigkeit der Bode-Darstellung, die es ermöglicht, einen Teil der Werte zu verifizieren. Allerdings können nicht alle Werte darüber bestimmt werden, da keine Extrapolation möglich ist.[169]

7.3 Diskussion

In diesem Abschnitt der Arbeit wurde zunächst die Kontaktbildung in der Bandanpassung der Systeme Au/MnO_x und $\text{Ti/TiO}_2/\text{MnO}_x$ vorgestellt. Dabei zeigte sich, dass die elektronischen Zustände der Katalysatormaterialien MnO als auch MnO_2 an Defektzuständen der Grenzfläche zum Substrat pinnen und es somit zu keiner Bandverbiegung auf Seiten des Manganoxidkatalysators kommt. Alle Systeme zeigen einen ohmschen Kontakt für die Lochleitfähigkeit an der Grenzfläche vom Substrat zum Katalysator. Sie unterscheiden sich vor allem in der Größe und Ausrichtung ihres Grenzflächendipols. Die Werte dafür sowie der Potentialabfall über die TiO_2 -Schicht sind in Tabelle 12 zusammengestellt, wobei eine absteigende Stufe hin zum Katalysatormaterial positiv und eine ansteigende Stufe negativ definiert wurden.

Tabelle 12: Werte des Grenzflächendipols und des Potentialabfalls über die TiO₂-Schicht zwischen Substrat und Katalysator (ermittelt in Abschnitt 7.1). Dabei ist ein Dipol mit einer absteigende Stufe hin zum Katalysatormaterial positiv und eine ansteigende Stufe negativ definiert.

Substrat/Katalysator	Au/MnO	Au/MnO ₂	Ti/TiO ₂ /MnO	Ti/TiO ₂ /MnO ₂
Grenzflächendipol [eV]	0,2	-2,0	0,6	-1,3
Potentialabfall TiO ₂ [eV]			2,6	2,5

Bei der Vermessung der Systeme mittels Impedanzspektroskopie wurde gezeigt, dass bei den Systemen mit dem nativen Titansubstrat ein zusätzlicher Impedanzbeitrag die Strom-Spannungs-Charakteristik beeinflusst. Bei den Katalysatorschichten auf dem Goldsubstrat war nur ein Beitrag des RC-Gliedes der Katalysator/Elektrolyt-Grenzfläche sichtbar. Diese Erkenntnis deckt sich mit den Ergebnissen von Schmeißer et al. [166], die berichten, dass bei einem Metallkontakt mit oxidischer Zwischenschicht kein ohmsches Verhalten auftritt. Dies geschieht aufgrund eines gebildeten Doppelschichtpotentials an der Grenzfläche, das zu einem Spannungsoffset führt.

Dieser Dipolsprung in der Bandanpassung ist im Banddiagramm in der Grenzfläche Ti/TiO₂/MnO₂ zu sehen und beträgt -1,3 eV (siehe Abbildung 59). Aus der Messung der Impedanzspektroskopie ergibt sich für die Grenzfläche ein RC-Glied mit einem Widerstand $R_{\text{Sub/Kat}}$ von 220 Ω und einer Kapazität $C_{\text{Sub/Kat}}$ von 5,9 μF . Die Grenzfläche Ti/TiO₂/MnO weist hingegen einen geringeren Grenzflächendipol von 0,6 eV auf (siehe Abbildung 57). Aus den Impedanzspektren lässt sich der Beitrag dieser Grenzfläche nicht eindeutig von der Katalysator/Elektrolyt-Grenzfläche trennen, zudem ist in den Bode-Auftragungen kein eindeutiges Plateau zu bestimmen. Dies legt nahe, dass das Modell des gewählten Ersatzschaltbildes das System nicht ausreichend beschreibt. Im Gegensatz dazu zeigen die MnO- bzw. MnO₂-Katalysatoren auf dem Goldsubstrat zwar einen Dipolbeitrag von 0,2 eV bzw. -2,0 eV in den Banddiagrammen, allerdings keinen kapazitiven oder ohmschen Beitrag für diese Grenzfläche in den Impedanzmessungen.

Die Frage ist nun, wie dieser Unterschied in den Impedanzen für die beiden Substrate erklärt werden kann. Über die Ausprägung des Dipols an der Grenzfläche ist dies allein nicht möglich, da dieser für beide Substrate bei gleicher Manganphase ähnlich groß ist. Um den Unterschied zwischen den Systemen zu veranschaulichen, wird die folgende Kondensatorgleichung (21) verwendet, sowie die Impedanzgleichung des Systems (22), die sich aus dem Ersatzschaltbild (Abbildung 61) ergibt. In diesem System wird der Kondensator als klassi-

scher Plattenkondensator beschrieben, mit einer Plattenfläche A , einem Plattenabstand d und dazwischen ein Dielektrium ε_r sowie der elektrischen Feldkonstante ε_0 .

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d} \quad (21)$$

$$Z = \frac{1}{\frac{1}{R_{\text{Sub/Kat}}} - i\omega C_{\text{Sub/Kat}}} + \frac{1}{\frac{1}{R_{\text{Kat/Fl}}} - i\omega C_{\text{Kat/Fl}}} \quad (22)$$

Die Impedanzgleichung für das System beschreibt die beiden RC-Glieder, mit R für den Widerstand und C für den Kondensator sowie ω für die Frequenz. Die Indizes ordnen diese den jeweiligen Grenzflächen zu.

Der in den Grenzflächenexperimenten gemessene Dipol zeigt bei beiden Substraten mit dem MnO_2 -Katalysator, dass sich eine Doppelschicht an der Grenzfläche ausbildet. Der Unterschied zwischen den zwei Systemen ist die Ladungsträgerdichte im Titanoxid bzw. Gold. Durch die höhere Ladungsträgerdichte wird im Falle des Goldsubstrates die Ladung an der Grenzfläche über wenige Atomlagen ausgeglichen, der Abstand der Kondensatorplatten geht folglich gegen Null und damit wird die Kapazität an dieser Grenzfläche sehr groß. Wird dieser Sachverhalt des gegen unendlich konvergierenden Kondensators an der Grenzfläche Substrat/Katalysator in die Impedanzgleichung eingesetzt, nähert sich der erste Term Null an und fällt damit heraus. Die Gesamtimpedanz des Systems wird dann nur durch die Grenzfläche zwischen Katalysator/Elektrolyt beschrieben. Für das Titansubstrat ist der zu erwartende Plattenabstand größer, der Kondensator und damit das RC-Glied haben einen Einfluss auf die Gesamtimpedanz des Systems.

Damit stellt die Doppelschicht über der TiO_2 -Zwischenschicht zwischen Substrat und Katalysator ein zusätzliches Glied im Ersatzschaltbild dar. Zwischen diesem und dem Anteil, der die Grenzfläche Katalysator/Elektrolyt beschreibt, teilt sich die Spannung auf, wodurch sich das Potential an der zuletzt genannten Grenzfläche verringert. Dieser Spannungsabfall an der Grenzfläche zwischen Substrat und Katalysator kann die höhere Überspannungsverluste für die MnO_2 -Phase auf dem Titan- im Vergleich zum Goldsubstrat erklären.

Der Sachverhalt, dass die Aktivität von Manganoxidkatalysatoren auf Titansubstraten niedriger ist, wurde bereits 1970 von Morita et al. [40], [41] berichtet. Dabei wurden unterschiedliche Systeme in Hinblick auf ihre Aktivität untersucht: Ti/MnO_x , $\text{Ti/RuO}_x/\text{MnO}_x$ und

Pt/MnO_x. Es zeigte sich, dass für das System mit der RuO_x-Zwischenschicht das Überpotential bei einer Stromdichte von 10 mA/cm² bzw. 100 mA/cm² um 100–200 mV im Vergleich zu dem System Ti/MnO_x geringer ist. In den hier vorgestellten Messungen beträgt die Überpotentialdifferenz bei 1 mA/cm² zwischen dem Gold- und dem Titansubstrat 50 mV für MnO und 190 mV für MnO₂. Morita et al. gingen davon aus, dass es an der Grenzfläche zwischen Ti/MnO_x zur Bildung einer TiO₂-Schicht sowie einer weiteren Schicht aus einer Mischphase zwischen MnO_x und TiO₂ kommt. In dem hier beschriebenen Experiment ist auf dem Titanblech bereits eine native Oxidationsschicht vorhanden. Die Bildung einer Mischphase aus MnO_x und TiO₂ kann während der Abscheidung im Grenzflächenexperiment nicht beobachtet werden. In diesem Fall ist der Effekt somit nur auf die Titandioxidzwischenschicht und deren Grenzfläche zum Manganoxid zurückzuführen. Werden die Messungen mit geätzten Titansubstraten wiederholt, steigt die Aktivität der MnO₂-Phase stark an. Das Potential vs. RHE beträgt dabei bei 1 mA/cm² für die MnO₂-Phase 1,66 V auf Gold, 1,85 V auf Ti/TiO₂ und 1,61 V auf geätztem Titan (siehe Abbildung 26). Damit sind die Überspannungsverluste für geätztes Titanblech am geringsten.

Die hier benutzten Substrate wurden gewählt, um die Effekte an der Grenzfläche zwischen Substrat/Katalysator exemplarisch zu verdeutlichen. Es ist davon auszugehen, dass dieselben Effekte wie für das Titansubstrat die schlechte Aktivität des Tantalsubstrats erklärt. Genauso kann davon ausgegangen werden, dass der Kontakt zum Stahlsubstrat vergleichbar mit dem Kontakt mit dem Goldsubstrat ist und die Manganoxidschichten auf diesen deshalb eine vergleichsweise gute Aktivität zeigen.

8 Fazit

In dieser Arbeit wurden dünne Schichten der Manganoxide MnO und MnO₂ auf verschiedenen Substraten mittels reaktiver Kathodenzerstäubung hergestellt und anschließend untersucht. Dazu wurden zunächst die Katalysatormaterialien MnO und MnO₂ mittels XPS vermessen, im Anschluss elektrochemisch untersucht und abschließend erneut mittels XPS analysiert. Zum einen zeigen sich Unterschiede in den Aktivitäten der MnO- und MnO₂-Phase. Daraus folgte die Fragestellung, welche Prozesse an der Grenzfläche zwischen Katalysator und Elektrolyt während der elektrochemischen Messung ablaufen und welchen Einfluss diese auf die Aktivität des Katalysators haben. Zum anderen gibt es deutliche Unterschiede im Einsatzpotential für die Manganphasen – abhängig vom gewählten Substrat –, was zu der Frage führte, welchen Einfluss die Wechselwirkung des Substrats mit dem Katalysatormaterial auf die elektrochemische Aktivität hat.

Für die erste Fragestellung wurde die Oberfläche einerseits mit AFM und REM vermessen und andererseits die Phasenveränderung im Katalysator mit XPS und SERS untersucht. Die potentialabhängigen XPS-Messungen zeigen, dass sich die beiden Katalysatoren MnO und MnO₂ in die gleichen Phasen umwandeln. Für das Startpotential von 1,00 V ↑ liegen beide Schichten überwiegend als Mn³⁺ vor und erhöhen ihren Oxidationszustand zu überwiegend Mn⁴⁺ mit steigendem Potential. Außerdem ist der Anteil an MnOOH bzw. Mn(OH)₂ an der Oberfläche vergleichbar. Zudem zeigen die XPS-Messungen, dass mit zunehmendem Potential Kaliumkationen aus dem Elektrolyten an der Oberfläche angelagert werden und sich mit abnehmenden Potential wieder ablösen. Aus den Raman- und den REM- und AFM-Messungen lässt sich die Annahme ableiten, dass die ursprüngliche MnO-Phase eine MnO₂-Phase bildet, die in [MnO₆]-Oktaederbasalebenen angeordnet ist. Die ursprüngliche MnO₂-Phase kann dagegen einer vorwiegend in Tunnelstrukturen koordinierten [MnO₆]-Oktaederphase zugeordnet werden. Die Operando-Raman-Messungen zeigen, dass es mit steigendem Potential im Manganoktaederkomplex zu Strukturverzerrungen kommt. Dies kann mit dem Einbau von Kationen und Wassermolekülen zwischen die Lagen der [MnO₆]-Oktaederbasalebenen bzw. in die Tunnel aus [MnO₆]-Oktaedern begründet werden. Dieses Phänomen des Einlagerns von Kationen in den Mangankomplex ist aus der Natur bekannt.[15], [82], [147] Im Falle des in Schichten angeordneten Manganoxids wird dadurch der vertikale Abstand zwischen den Lagen vergrößert und durch die Verschiebung der A_g(2)-Ramanmodus von 618 nm⁻¹ zu 632 nm⁻¹ angezeigt. Im Gegensatz dazu wird bei

der MnO_2 -Phase die Struktur durch das Kation im Tunnel lokal gestört, was zu einer Änderung des Bindungsabstandes zwischen dem Sauerstoff- und dem Manganatom führen kann. Dies kann anhand der Verschiebung des $\text{A}_g(1)$ -Ramanmodus von 585 nm^{-1} zu 564 nm^{-1} abgeleitet werden.

Bei Langzeitmessungen auf rostfreiem Stahl bzw. rostfreiem Stahl mit Goldzwischen-schicht konnte eine Verbesserung der Aktivität der MnO_2 -Phase beobachtet werden. Dabei erhöhte sich die Aktivität um $1,1 \text{ mA/cm}^2$ bei $1,8 \text{ V vs. RHE}$ nach vier Stunden. Die XPS-Messungen zeigen, dass nach der Langzeitmessung Barium an der Katalysatoroberfläche vorhanden ist. Dieses könnte genau wie das Kaliumkation in den Mangankomplex eingebaut werden. Der Anteil an angelagerten Kationen ist für beide Phasen, entsprechend ihrer Oberfläche, gleich groß. Inwieweit die Kationen zur Verbesserung der Aktivität der MnO_2 -Phase beitragen, müsste in weiteren Untersuchungen geklärt werden. Dafür wäre es notwendig, die Untersuchungen über die Wechselwirkung des Katalysators mit dem Elektrolyt an definierte Strukturen weiter zu vertiefen. Der Anteil und die Art der tunnel- bzw. schichtenstrukturierten Manganoxide in den Proben war in dieser Arbeit weitgehend undefiniert. Die Untersuchung von phasenreinen Materialien könnte dabei helfen, den Effekt des Kationeneinbaus besser zu verstehen.

Für die zweite Fragestellung der Arbeit wurde der Einfluss des Substrats auf den Katalysator näher beleuchtet. Wie einleitend erklärt, zeigt die katalytische Aktivität des Manganoxides eine starke Abhängigkeit vom genutzten Substrat. Der Unterschied wird besonders beim System Gold im Vergleich zum System mit nativem Titanblech deutlich. Folglich wurden diese beiden Systeme mit den Katalysatormaterialien MnO und MnO_2 näher betrachtet und die elektronische Struktur der Grenzflächen mittels XPS untersucht. Es zeigte sich, dass für alle vier Systeme (Au/MnO , Au/MnO_2 , $\text{Ti/TiO}_2/\text{MnO}$, $\text{Ti/TiO}_2/\text{MnO}_2$) zwischen Substrat und Katalysator ein ohmscher Kontakt gebildet wird. Zudem kommt es in keinem dieser Fälle zu einer Bandverbiegung im Manganoxid; der Potentialausgleich erfolgt an der Grenzfläche durch das Ausbilden eines Dipols. Für die MnO -Phase ist dieser Dipol kleiner als für die MnO_2 -Phase. Auf den TiO_2 -Schichten bildet sich durch den Kontakt zum MnO oder MnO_2 ein RC-Glied, das zu einem Potentialsprung über diese Doppelschicht führt und somit die Strom-Spannungs-Kurve beeinflusst.

Im zweiten Schritt wurden die vier Systeme mittels Impedanzspektroskopie vermessen, um weitere Informationen über mögliche Verlustmechanismen im System abzuleiten. In allen vier Fällen kann aus den gemessenen Daten die Doppelschichtkapazität für die Grenzfläche zwischen Katalysator und Elektrolyt bestimmt werden. Die Manganphasen auf dem Gold-

substrat zeigen keinen weiteren Beitrag eines RC-Gliedes in der Nyquist- sowie Bode-Auftragung. An der Grenzfläche zwischen dem Substrat und dem Katalysator kommt es in diesem Fall folglich zu keinem Potentialverlust. Für die Systeme mit nativem Titanoxid zeigt sich hingegen ein Beitrag zur Impedanz aus dieser Grenzfläche. Bei der MnO_2 -Phase kann der Widerstands- und der Kapazitätsbeitrag der Substrat/Katalysator-Grenzfläche bestimmt werden. Für die MnO -Phase ist diese Zuordnung anhand der Messdaten nicht eindeutig möglich. Einerseits ist aufgrund einer Überlagerung der zwei RC-Glieder der Grenzflächen Substrat/Katalysator und Katalysator/Elektrolyt keine eindeutige Zuordnung möglich. Andererseits konnte auch das gewählte Ersatzschaltbild die Grenzfläche nur unzureichend beschreiben. Es ist möglich, dass sich zusätzliche Prozesse an der Grenzfläche Substrat/Katalysator abspielen, die näher untersucht werden müssten, um sie mit einem Ersatzschaltbild genauer erfassen zu können. Es konnte deshalb nur der Zusammenhang zwischen dem Aktivitätsunterschied der MnO_2 -Phase für das Gold und das native Titansubstrat erklärt werden. An dem zusätzlichen RC-Glied für das System mit nativem Titanoxid kommt es zu einem Spannungsabfall, der das Potential an der Oberfläche des Katalysators verringert. Dadurch erklärt sich die niedrigere Überspannung und damit die höhere elektrochemische Aktivität des MnO_2 auf Gold als auf dem nativen Titanblech. Es ist zu erwarten, dass derartige Zwischenschichten mit der Ausbildung von kapazitiven Komponenten an der Phasengrenze auch die unterschiedlichen Strom-Spannungs-Kurven der Manganoxide auf den anderen Substraten erklärt.

Diese Arbeit hat gezeigt, dass die bloße Betrachtung der Eigenschaften von Katalysatormaterialien unabhängig von ihrer Umgebung kein vollständiges Bild über den Katalysator liefert. Im Falle von Manganoxid kommt es sowohl zu Wechselwirkungen mit dem Substrat als auch mit dem Elektrolyten, die die Aktivität des Katalysators beeinflussen. Allein der Wechsel des Substratmaterials – von nativem Titanblech hin zu geätztem Titanblech bei der MnO_2 -Phase – kann das Überpotential um 240 mV senken (gemessen bei 1 mA/cm^2). Die Wechselwirkung mit dem Elektrolyten wird bei Langzeitmessungen auf rostfreiem Stahl deutlich. Dabei steigt die Stromdichte für den Katalysator MnO_2 während der vierstündigen Messung um $1,1 \text{ mA/cm}^2$ an. Dieser Effekt könnte mit der Einlagerung von Kationen, wie Barium oder Kalium, in den Mangankomplex erklärt werden. Der Einfluss der Kationen auf den Katalysator konnte allerdings nicht abschließend bestimmt werden.

Insgesamt ergeben die Manganoxide in der Form von festen Phasen keine guten Elektrokatalysatoren, im Gegensatz zu den isolierten chemischen Katalysatorclustern in der Photosynthese. Mögliche Einflussgrößen, die diese Unterschiede begründen, sind zum einen die schlechte Volumenleitfähigkeit des Manganoxides. Deshalb wird dieses Material z. B. als

Dünnschichtkatalysator auf ein Substrat aufgebracht, was wiederum zu Verlusten durch die Kontaktbildung zwischen Substrat und Katalysator führen kann. Zum anderen ist der Prozess der OER an Manganoxiddkatalysatoren und im Photosystem II unterschiedlich und deshalb nicht vergleichbar. Bei Letzteren ist der Mangankomplex von Aminosäuren umgeben, die durch dynamische Veränderungen den Wasserspaltungsprozess begünstigen. Diese energetische Optimierung durch dynamische Selbstorganisation ist bei reinen Manganoxiddkatalysatoren nicht möglich.

Diese Arbeit zeigte zudem unerwartete effizienzbeeinflussende Effekte bei der Kontaktbildung zwischen Substrat und Katalysator, die bisher kaum in der Literatur diskutiert worden sind. Um diesen Einfluss besser zu verstehen, wurden in der Arbeit bereits erste Messungen durchgeführt, die allerdings noch kein umfängliches Bild über die Kontaktbildung und die möglichen Grenzflächenprozessen wiedergeben. Außerdem wurde dieser Effekt nur für Manganoxiddkatalysatoren untersucht. Für zukünftige weitergehende Analysen könnten andere Messmethoden angewendet werden. Beispielsweise könnten Operando-XPS-Messungen Aufschluss über die potentialabhängige Veränderung der Bandanpassung an der Grenzfläche geben. Zudem könnten elektrochemische Messungen in der Vier-Elektroden-Anordnung, mit der vierten Elektrode an der Katalysatoroberfläche, Informationen über mögliche Verluste im Katalysatoraufbau liefern. Darüber hinaus können durch Variation der bisherigen Impedanzmessungen noch weitere Informationen über die Verlustmechanismen im Katalysatoraufbau gewonnen werden. Die Ausweitung der Untersuchungen auf weitere Katalysatorsysteme würde das Verständnis von substratbedingten Katalysatorverlusten abrunden.

Literaturverzeichnis

- [1] „Klimaschutz in Zahlen - Fakten, Trends und Impulse deutscher Klimapolitik“, *Bundesministerium für Umwelt Naturschutz und Nukl. Sicherheit*, 2018.
- [2] „Übersicht zur Entwicklung der energiebedingten Emissionen und Brennstoffeinsätze in Deutschland“, *Umweltbundesamt*, 2018.
- [3] N. S. Lewis und D. G. Nocera, „Powering the planet: chemical challenges in solar energy utilization“, *PNAS*, Bd. 104, Nr. 50, S. 15729–15735, 2007.
- [4] M. Höök und X. Tang, „Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change – a review“, *Energy Policy*, Bd. 52, S. 797–809, 2013.
- [5] „<https://www.destatis.de/DE/Themen/Branchen-Unternehmen/Energie/Erzeugung/Tabellen/bruttostromerzeugung.html> (26.06.2018)“, *Statistisches-Bundesamt*.
- [6] „Klimaschutzbericht 2017 Zum Aktionsprogramm Klimaschutz 2020 der Bundesregierung“, *Bundesministerium für Umwelt Naturschutz und Nukl. Sicherheit*, 2018.
- [7] M. Mediavilla und C. De Castro, „Fossil fuel depletion and socio-economic scenarios : an integrated approach“, *Energy*, 2014.
- [8] Reinhard Grünwald, Mario Ragwitz, Frank Sensfuß, und Jenny Winkler, „Regenerative Energieträger zur Sicherung der Grundlast in der Stromversorgung“, *TAB*, Bd. 147, 2012.
- [9] „Ausarbeitung Vor- und Nachteile verschiedener Energiespeichersysteme“, *Wissenschaftliche Dienste*, 2014.
- [10] „Studie IndWEde Industrialisierung der Wasserelektrolyse in Deutschland: Chancen und Herausforderungen für nachhaltigen Wasserstoff für Verkehr, Strom und Wärme“, *Bundesministerium für Verkehr und Digit. Infrastruktur*, 2018.
- [11] J. P. Barton und D. G. Infield, „Energy Storage and Its Use With Intermittent Renewable Energy“, *IEEE Trans. Energy Convers.*, Bd. 19, Nr. 2, S. 441, 2004.
- [12] G. W. Crabtree und M. S. Dresselhaus, „The Hydrogen Fuel Alternative“, *MRS Bull.*, Bd. 33, S. 421–429, 2008.
- [13] A. Brinner, M. Schmidt, S. Schwarz, L. Wagener, und U. Zuberbühler, „Technologiebericht 4.1 Power-to-gas (Wasserstoff)“, *Zent. für Sonnenenergie- und Wasserstoff-forsch.*, 2018.
- [14] P. C. K. Vesborg und T. F. Jaramillo, „Addressing the terawatt challenge : scalability in the supply of chemical elements for renewable energy“, *RSC Adv.*, Bd. 2, S. 7933–7947, 2012.

-
- [15] J. E. Post, „Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance“, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, Bd. 96, Nr. 7, S. 3447–3454, 1999.
- [16] J. Barber und W. Kühlbrandt, „Photosystem II“, *Curr. Opin. Struct. Biol.*, Bd. 9, Nr. 4, S. 469–475, 1999.
- [17] V. Krewald u. a., „Metal oxidation states in biological water splitting“, *chem. sci.*, Bd. 6, S. 1676–1695, 2015.
- [18] M. Askerka, G. W. Brudvig, und V. S. Batista, „The O₂-Evolving complex of photosystem II: Recent insights from quantum mechanics/molecular mechanics (QM/MM), extended X-ray absorption fine structure (EXAFS), and femtosecond X-ray crystallography data“, *Acc. Chem. Res.*, Bd. 50, Nr. 1, S. 41–48, 2017.
- [19] H. Dau und M. Haumann, „The manganese complex of photosystem II in its reaction cycle-Basic framework and possible realization at the atomic level“, *Coord. Chem. Rev.*, Bd. 252, Nr. 3–4, S. 273–295, 2008.
- [20] J. Kern u. a., „Structures of the intermediates of Kok’s photosynthetic water oxidation clock“, *Nature*, Bd. 563, Nr. 7731, S. 421–425, 2018.
- [21] J. Barber und M. D. Archer, „P680, the primary electron donor of photosystem II“, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, Bd. 142, Nr. 2–3, S. 97–106, 2001.
- [22] N. Cox, M. Retegan, F. Neese, D. A. Pantazis, A. Boussac, und W. Lubitz, „Electronic structure of the oxygen-evolving complex in photosystem II prior to O-O bond formation“, *Interface Focus*, Bd. 5, 2015.
- [23] M. M. Najafpour u. a., „Nano-sized manganese-calcium cluster in photosystem II“, *Biochemistry*, Bd. 79, Nr. 4, S. 324–336, 2014.
- [24] M. M. Najafpour u. a., „A nano-sized manganese oxide in a protein matrix as a natural water-oxidizing site“, *Plant Physiol. Biochem. PPB*, Bd. 81, S. 3–15, 2014.
- [25] S. D. Tilley, S. Lany, und R. van de Krol, „Advances in photoelectrochemical water splitting : theory, experiment and systems analysis“, Bd. 20. Cambridge, 2018.
- [26] H. Schaumburg, *Halbleiter : mit 29 Tabellen*, Bd. 2. Stuttgart, 1991.
- [27] W. Schmickler und M. Lingner, *Grundlagen der Elektrochemie*. Springer Berlin Heidelberg, 2000.
- [28] N. Sato, *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*, 2. Aufl. 1998.
- [29] W. Jaegermann, „The Semiconductor/Electrolyte Interface: A surface Science Approach“, *Mod. Asp. Electrochem.*, Bd. 30, S. 1–186, 1996.
- [30] R. Memming, *Semiconductor Electrochemistry*. Weinheim [u.a.]: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [31] H. Lüth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*, 6th ed. 20. Cham, 2015.

-
- [32] R. T. Tung, „Formation of an electric dipole at metal-semiconductor interfaces“, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, Bd. 64, Nr. 20, 2001.
- [33] W. Jaegermann und H. Tributsch, „Interfacial properties of semiconducting transition metal chalcogenides“, *Prog. Surf. Sci.*, Bd. 29, Nr. 1–2, S. 1–167, 1988.
- [34] P. Vanysek, *CRC Handbook of Chemistry and Physics: Electrochemical Series*. 2000.
- [35] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*. Hoboken, New Jersey, 2006.
- [36] C. H. Hamann und W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Aufl. Weinheim, 2005.
- [37] P. W. Atkins und J. De Paula, „Physikalische Chemie“: Weinheim, 2013.
- [38] A. J. Bard u. a., „The Electrode/Electrolyte Interface- A Status Report“, *J. Phys. Chem.*, Bd. 97, S. 7147–7173, 1993.
- [39] L. Dunsch, „Vom Ion zur Elektrode : eine moderne Einführung in die Grundlagen der Elektrochemie“. Leipzig, 1988.
- [40] C. C. L. McCrory, S. Jung, J. C. Peters, und T. F. Jaramillo, „Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction“, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 135, Nr. 45, S. 16977–16987, 2013.
- [41] S. Trasatti und O. A. Petril, „Real Surface Area Measurements in Electrochemistry“, *Int. union pure Appl. Chem.*, Bd. 63, Nr. 5, S. 711–734, 1991.
- [42] P. Connor, J. Schuch, und B. Kaiser, „The Determination of Electrochemical Active Surface Area and Specific Capacity Revisited for the System MnO_x as an Oxygen Evolution Catalyst“, *ZPC*, S. 1–16, 2020.
- [43] J. Rossmeisl, Z. W. Qu, H. Zhu, G. J. Kroes, und J. K. Nørskov, „Electrolysis of water on oxide surfaces“, *J. Electroanal. Chem.*, Bd. 607, Nr. 1–2, S. 83–89, 2007.
- [44] H. Tributsch und L. Pohlmann, „Electron transfer: Classical approaches and new frontiers“, *Science*, Bd. 279, Nr. 5358, S. 1891–1895, 1998.
- [45] D. M. Proserpio, R. Hoffmann, und G. C. Dismukes, „Molecular Mechanism of Photosynthetic Oxygen Evolution. A Theoretical Approach“, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 114, Nr. 11, S. 4374–4382, 1992.
- [46] L. Pohlmann und H. Tributsch, „A model for Co-operative electron transfer“, *J. Theor. Biol.*, Bd. 156, Nr. 1, S. 63–72, 1992.
- [47] P. Stonehart, „Electrocatalysis at Transition metal Oxide and Carbide surfaces“, *NBS Spec. Publ.*, Bd. 455, 1981.
- [48] S. Trasatti, „Electrocatalysis by oxides - Attempt at a unifying approach“, *J. Electroanal. Chem.*, Bd. 111, Nr. 1, S. 125–131, 1980.
- [49] M. Morita, C. Iwakura, und H. Tamura, „The anodic characteristics of massive manganese oxide electrode“, *Electrochim. Acta*, Bd. 24, Nr. 4, S. 357–362, 1979.

-
- [50] M. Morita, C. Iwakura, und H. Tamura, „The anodic characteristics of modified Mn oxide electrode: Ti/RuOx/MnOx“, *Electrochim. Acta*, Bd. 23, Nr. 4, S. 331–335, 1978.
- [51] M. Morita, C. Iwakura, und H. Tamura, „The anodic characteristics of manganese dioxide electrodes prepared by thermal decomposition of manganese nitrate“, *Electrochim. Acta*, Bd. 22, Nr. 4, S. 325–328, 1977.
- [52] R. Naumann, C. Hirche, und G. Wolf, „Untersuchungen zur Chlor-und Sauerstoffabscheidung an beta Braunstein unter halbleiterelektrochemischen Aspekten“, *Zeitschrift für Phys. Chemie*, Bd. 257O, S. 697–704, 1976.
- [53] Y. Matsumoto und E. Sato, „Electrocatalytic Properties of Transition Metal Oxides for Oxygen Evolution Reaction“, *Mater. Chemistry Phys.*, Bd. 14, S. 397–426, 1986.
- [54] F. Song u. a., „Transition Metal Oxides as Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Solutions: An Application-Inspired Renaissance“, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 140, Nr. 25, S. 7748–7759, 2018.
- [55] I. C. Man u. a., „Universality in Oxygen Evolution Electrocatalysis on Oxide Surfaces“, *ChemCatChem*, Bd. 3, Nr. 7, S. 1159–1165, 2011.
- [56] N. Yuan, Q. Jiang, J. Li, und J. Tang, „A review on non-noble metal based electrocatalysis for the oxygen evolution reaction“, *Arab. J. Chem.*, 2019.
- [57] M. L. Weber und F. Gunkel, „Epitaxial catalysts for oxygen evolution reaction: model systems and beyond“, *J. Phys. Energy*, Bd. 1, Nr. 3, S. 031001, 2019.
- [58] M. T. M. Koper, „Structure sensitivity and nanoscale effects in electrocatalysis“, *Nanoscale*, Bd. 3, Nr. 5, S. 2054–2073, 2011.
- [59] S. Jung, C. C. L. McCrory, I. M. Ferrer, J. C. Peters, und T. F. Jaramillo, „Benchmarking nanoparticulate metal oxide electrocatalysts for the alkaline water oxidation reaction“, *Jounal Mater. Chem. A*, Bd. 4, S. 3068–3076, 2016.
- [60] R. Frydendal u. a., „Benchmarking the Stability of Oxygen Evolution Reaction Catalysts: The Importance of Monitoring Mass Losses“, *ChemElectroChem*, Bd. 1, Nr. 12, S. 2075–2081, 2014.
- [61] J. Suntivich u. a., „A Perovskite Oxide Optimized for Molecular Orbital Principles“, *Science*, Bd. 334, Nr. 6061, S. 2010–2012, 2011.
- [62] M. Łukaszewski, M. Soszko, und A. Czerwiński, „Electrochemical Methods of Real Surface Area Determination of Noble Metal Electrodes – an Overview“, Bd. 11, S. 4442–4469, 2016.
- [63] L. H. Madkour, *Nanoelectronic Materials: Fundamentals and Applications*, 1. Aufl., Bd. 116. Berlin, Heidelberg: Springer International Publishing, 2009.
- [64] C. Wei, S. Sun, D. Mandler, X. Wang, S. Z. Qiao, und Z. J. Xu, „Approaches for measuring the surface areas of metal oxide electrocatalysts for determining their intrinsic electrocatalytic activity“, *Chem. Soc. Rev.*, Bd. 48, S. 2518–2534, 2019.

-
- [65] A. Sharifi-viand, M. G. Mahjani, und M. Jafarian, „Determination of fractal rough surface of polypyrrole film : AFM and electrochemical analysis“, *Synth. Met.*, Bd. 191, S. 104–112, 2014.
- [66] M. Tahir u. a., „Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review“, *Nano Energy*, Bd. 37, S. 136–157, 2017.
- [67] S. Namgung, C. M. Chon, und G. Lee, „Formation of diverse Mn oxides: a review of bio/geochemical processes of Mn oxidation“, *Geosci. J.*, Bd. 22, Nr. 2, S. 373–381, 2018.
- [68] K. Sauer, „A Role for Manganese in Oxygen Evolution in Photosynthesis“, *Acc. Chem. Res.*, Bd. 13, Nr. 8, S. 249–256, 1980.
- [69] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. Houston, Texas, 1974.
- [70] M. Huynh, D. K. Bediako, und D. G. Nocera, „A functionally stable manganese oxide oxygen evolution catalyst in acid“, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 136, Nr. 16, S. 6002–6010, 2014.
- [71] J. Melder, S. Mebs, P. A. Heizmann, R. Lang, H. Dau, und P. Kurz, „Carbon fibre paper coated by a layered manganese oxide: A nano-structured electrocatalyst for water-oxidation with high activity over a very wide pH range“, *J. Mater. Chem. A*, Bd. 7, Nr. 44, S. 25333–25346, 2019.
- [72] L. C. Seitz, T. J. P. Hersbach, D. Nordlund, und T. F. Jaramillo, „Enhancement Effect of Noble Metals on Manganese Oxide for the Oxygen Evolution Reaction“, *J. Phys. Chem. Lett.*, Bd. 6, Nr. 20, S. 4178–4183, 2015.
- [73] F. D. Speck, P. G. Santori, F. Jaouen, und S. Cherevko, „Mechanisms of Manganese Oxide Electrocatalysts Degradation during Oxygen Reduction and Oxygen Evolution Reactions“, *J. Phys. Chem. C*, Bd. 123, Nr. 41, S. 25267–25277, 2019.
- [74] C. E. Frey u. a., „Evaporated manganese films as a starting point for the preparation of thin-layer MnOx water-oxidation anodes“, *Sustain. Energy Fuels*, Bd. 1, Nr. 5, S. 1162–1170, 2017.
- [75] T. Hayashi, N. Bonnet-Mercier, A. Yamaguchi, K. Suetsugu, und R. Nakamura, „Electrochemical characterization of manganese oxides as a water oxidation catalyst in proton exchange membrane electrolyzers“, *R. Soc. Open Sci.*, Bd. 6, Nr. 5, 2019.
- [76] M. S. Burke, L. J. Enman, A. S. Batchellor, S. Zou, und S. W. Boettcher, „Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysis on Transition Metal Oxides and (Oxy)hydroxides: Activity Trends and Design Principles“, *Chem. Mater.*, Bd. 27, Nr. 22, S. 7549–7558, 2015.
- [77] F. Beguin und E. Frackowiak, „Supercapacitors: materials, systems, and applications“. Weinheim, 2013.
- [78] A. Indra, P. W. Menezes, und M. Driess, „Uncovering structure-activity relationships in manganese-oxide-based heterogeneous catalysts for efficient water oxidation“, *ChemSusChem*, Bd. 8, Nr. 5, S. 776–785, 2015.

-
- [79] Z. M. Chan u. a., „Electrochemical trapping of metastable Mn 3+ ions for activation of MnO₂ oxygen evolution catalysts“, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, Bd. 115, Nr. 23, S. E5261–E5268, 2018.
- [80] A. Ramírez, P. Hillebrand, D. Stellmach, M. M. May, P. Bogdanoff, und S. Fiechter, „Evaluation of MnO_x, Mn₂O₃, and Mn₃O₄ electrodeposited films for the oxygen evolution reaction of water“, *J. Phys. Chem. C*, Bd. 118, Nr. 26, S. 14073–14081, 2014.
- [81] C. E. Frey und P. Kurz, „Water Oxidation Catalysis by Synthetic Manganese Oxides with Different Structural Motifs: A Comparative Study“, *Chem. - A Eur. J.*, Bd. 21, Nr. 42, S. 14958–14968, 2015.
- [82] S. Bernardini, F. Bellatreccia, A. Casanova Municchia, G. Della Ventura, und A. Sodo, „Raman spectra of natural manganese oxides“, *J. Raman Spectrosc.*, Bd. 50, Nr. 6, S. 873–888, 2019.
- [83] S. Kosasang u. a., „Insight into the effect of intercalated alkaline cations of layered manganese oxides on the oxygen reduction reaction and oxygen evolution reaction“, *Chem. Commun.*, Bd. 54, Nr. 62, S. 8575–8578, 2018.
- [84] M. Wiechen, I. Zaharieva, H. Dau, und P. Kurz, „Layered manganese oxides for water-oxidation: Alkaline earth cations influence catalytic activity in a photosystem II-like fashion“, *Chem. Sci.*, Bd. 3, Nr. 7, S. 2330–2339, 2012.
- [85] D. M. Robinson u. a., „Photochemical water oxidation by crystalline polymorphs of manganese oxides: Structural requirements for catalysis“, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 135, Nr. 9, S. 3494–3501, 2013.
- [86] H. Simchi, K. A. Cooley, J. Ohms, L. Huang, P. Kurz, und S. E. Mohny, „Cosputtered Calcium Manganese Oxide Electrodes for Water“, *Inorg. Chem.*, Bd. 57, S. 785–792, 2018.
- [87] A. Yamaguchi, R. Inuzuka, T. Takashima, T. Hayashi, K. Hashimoto, und R. Nakamura, „Regulating proton-coupled electron transfer for efficient water splitting by manganese oxides at neutral pH“, *Nat. Commun.*, Bd. 5, S. 1–6, 2014.
- [88] W. Jaegermann, B. Kaiser, J. Ziegler, und J. Klett, „Interface Engineering of Semiconductor Electrodes for Photoelectrochemical Water Splitting: Application of Surface Characterization with Photoelectron Spectroscopy“, in *Photoelectrochemical Solar Fuel Production: From Basic Principles to Advanced Devices*, S. Giménez und J. Bisquert, Hrsg. Cham: Springer International Publishing, 2016, S. 199–280.
- [89] K. Wasa, M. Kitabatake, und H. Adachi, „Thin films material technology : sputtering of compound materials“. Norwich, NY, 2004.
- [90] K. M. G. Siegbahn, W. C. Price, und D. W. Turner, „A Discussion on photoelectron spectroscopy - Electron spectroscopy for chemical analysis (e.s.c.a.)“, *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Math. Phys. Sci.*, Bd. 268, Nr. 1184, S. 493–522, 1970.
- [91] A. Klein, T. Mayer, A. Thissen, und W. Jaegermann, „Photoelectron Spectroscopy in Materials Science and Physical Chemistry“, *Bunsen- Mag.*, S. 124–139, 2008.

-
- [92] G. Ganteför, „Photoelectron Spectroscopy“. Konstanz, 2009.
- [93] S. Hofmann, „Auger- and X-ray photoelectron spectroscopy in materials science : a user-oriented guide“, Bd. 49. Berlin [u.a.], 2013.
- [94] P. S. Bagus, E. S. Iltun, und C. J. Nelin, „The interpretation of XPS spectra : Insights into materials properties“, *Surf. Sci. Rep.*, Bd. 68, Nr. 2, S. 273–304, 2013.
- [95] S. Hofmann, *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science*, Bd. 49. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [96] J. H. Scofield, „Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV“, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, Bd. 8, S. 129–137, 1976.
- [97] A. Beer, „Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten“, *Ann. Phys.*, Bd. 162, Nr. 5, S. 78–88, 1852.
- [98] M. P. Seah und W. A. Dench, „Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids“, *Surf. Interface Anal.*, Bd. 1, Nr. 1, S. 2–11, 1979.
- [99] A. Klein, T. Mayer, A. Thiessen, und W. Jaegermann, „Photoelectron Spectroscopy in Materials Science and Physical Chemistry“, *Bunsen- Mag.*, Bd. 4, S. 124–139, 2008.
- [100] S.-M. Park und J.-S. Yoo, „Electrochemical impedance spectroscopy for better electrochemical measurements“, *Anal. Chem.*, Bd. 75, Nr. 21, S. 455–461, 2003.
- [101] Zahner, „<http://zahner.de/products/photoelectrochemistry/pec-cells.html>“, 21.11.2019. .
- [102] P. J. Larkin, „Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation“. Amsterdam, 2018.
- [103] A. Fadini, *Schwingungsspektroskopie: Methoden, Anwendungen*. Stuttgart, 1985.
- [104] M. A. Hazle, M. Mehicic, D. J. Gardiner, und P. R. Graves, „Practical Raman Spectroscopy“, *Vibrational Spectroscopy*, Bd. 1, Nr. 1. New York, S. 104, 1990.
- [105] E. Smith und G. Dent, „Modern Raman Spectroscopy“, *Modern Raman Spectroscopy*. New York, 2019.
- [106] R. Aroca, „Surface-enhanced vibrational spectroscopy“. Chichester, 2006.
- [107] M. Moskovits, „Surface-enhanced Raman spectroscopy: A brief retrospective“, *J. Raman Spectrosc.*, Bd. 36, Nr. 6–7, S. 485–496, 2005.
- [108] RHD Instruments, „<https://www.rhd-instruments.de/en/products/cells/tsc-raman>“, 21.11.2019. .
- [109] Y. Gorlin u. a., „In Situ X-ray Absorption Spectroscopy Investigation of a Bifunctional Manganese Oxide Catalyst with High Activity for Electrochemical Water Oxidation and Oxygen Reduction“, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 135, Nr. 23, S. 8525, 2013.

-
- [110] R. P. Gupta und S. K. Sen, „Calculation of multiplet structure of core p -vacancy levels“, *Phys. Rev. B*, Bd. 12, Nr. 1, S. 15–19, 1974.
- [111] R. P. Gupta und S. K. Sen, „Calculation of multiplet structure of core p-vacancy levels. II“, *Phys. Rev. B*, Bd. 12, Nr. 1, S. 15–19, 1975.
- [112] H. W. Nesbitt und D. Banerjee, „Interpretation of XPS Mn (2p) spectra of Mn oxyhydroxides and constraints on the mechanism of MnO₂ precipitation“, *Am. Mineral.*, Bd. 83, S. 305–315, 1998.
- [113] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, und R. S. C. Smart, „Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni“, *Appl. Surf. Sci.*, Bd. 257, Nr. 7, S. 2717–2730, 2011.
- [114] C. S. Fadley, D. A. Shirley, A. J. Freeman, P. S. Bagus, und J. V. Mallow, „Multiplet Splitting of core-electron Binding Energies in Transition-Metal Ions“, *Phys. Rev. Lett.*, Bd. 23, Nr. 24, S. 1397–1401, 1969.
- [115] E. S. Ilton, J. E. Post, P. J. Heaney, F. T. Ling, und S. N. Kerisit, „XPS determination of Mn oxidation states in Mn (hydr)oxides“, *Appl. Surf. Sci.*, Bd. 366, S. 475–485, 2016.
- [116] D. A. Shirley, „High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Band of Gold“, *Phys. Rev. B*, Bd. 5, Nr. 12, S. 4709–4714, 1972.
- [117] J. Tauc, R. Grigorovici, und A. Vancu, „Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium“, *phys. stat. sol.*, Bd. 627, Nr. 15, S. 363–386, 1966.
- [118] B. D. Vriezicke, S. Patel, B. E. Davis, und D. P. Birnie, „Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system“, *Phys. Status Solidi Basic Res.*, Bd. 252, Nr. 8, S. 1700–1710, 2015.
- [119] S. Thirumalairajan, K. Girija, M. Sudha, P. Maadeswaran, und J. Chandrasekaran, „Structural and optical investigation of manganese oxide thin films by spray pyrolysis technique“, *Optoelectron. Adv. Mater. Commun.*, Bd. 2, Nr. 12, S. 779–781, 2008.
- [120] K. D. Kwon, K. Refson, und G. Sposito, „On the role of Mn(IV) vacancy in photoreductive dissolution of birnessite“, *Lawrence Berkeley Natl. Lab.*, Bd. 237, 2009.
- [121] F. Urbach, „The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic Absorption of Solids“, *Phys. Rev.*, Bd. 92, Nr. 5, S. 1324, 1953.
- [122] J. A. Olley, „Structural disorder and the Urbach edge“, *Solid State Commun.*, Bd. 13, Nr. 9, S. 1437–1440, 1973.
- [123] D. Redfield und M. A. Fromowitz, „The direct absorption edge in covalent solids“, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 11, Nr. 4, S. 138–140, 1967.
- [124] N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, und T. Sasaki, „Photocurrent generation from semiconducting manganese oxide nanosheets in response to visible light“, *J. Phys. Chem. B*, Bd. 109, Nr. 19, S. 9651–9655, 2005.

-
- [125] D. M. Sherman, „The electronic structures of manganese oxide minerals“, *Am. Mineral.*, Bd. 69, Nr. 7–8, S. 788–799, 1984.
- [126] J. van Elp, R. H. Potz, H. Eskes, R. Berger, und G. A. Sawatzky, „Electronic structure of MnO“, *Phys. Rev. B*, Bd. 44, Nr. 4, S. 1530–1537, 1991.
- [127] N. Weidler u. a., „CoOx thin film deposited by CVD as efficient water oxidation catalyst: Change of oxidation state in XPS and its correlation to electrochemical activity“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Bd. 18, Nr. 16, S. 10708–10718, 2016.
- [128] N. Weidler u. a., „X-ray Photoelectron Spectroscopic Investigation of Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposited NiOx, NiOx(OH)y, and CoNiOx(OH)y: Influence of the Chemical Composition on the Catalytic Activity for the Oxygen Evolution Reaction“, *J. Phys. Chem. C*, Bd. 121, Nr. 12, S. 6455–6463, 2017.
- [129] J. D. Benck, B. A. Pinaud, Y. Gorlin, und T. F. Jaramillo, „Substrate selection for fundamental studies of electrocatalysts and photoelectrodes: Inert potential windows in acidic, neutral, and basic electrolyte“, *PLoS One*, Bd. 9, Nr. 10, 2014.
- [130] J. A. . Verhoeven und H. van Doveren, „XPS Studies on Ba, BaO and the Oxidation of Ba“, *Appl. Surf. Sci.*, Bd. 5, S. 361–373, 1980.
- [131] J. F. Moulder und J. Chastain, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [132] M. Oku, T. Shishido, und S. Kohiki, „Potassium Permanganate by XPS“, *Surf. Sci. Spectra*, Bd. 11, Nr. 1, S. 59–65, 2004.
- [133] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, und A. M. Baro, „WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology“, *Rev. Sci. Instrum.*, Bd. 78, Nr. 1, 2007.
- [134] C. C. L. McCrory, S. Jung, I. M. Ferrer, S. M. Chatman, J. C. Peters, und T. F. Jaramillo, „Benchmarking hydrogen evolving reaction and oxygen evolving reaction electrocatalysts for solar water splitting devices.“, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 137, Nr. 13, S. 4347–57, 2015.
- [135] L.-I. Fang, M.-F. Li, L.-W. Liao, und Y.-X. Chen, „Determination of the Real Surface Area of Palladium Electrode“, *Chinesse J. Chem. Phys.*, Bd. 23, Nr. 5, 2010.
- [136] R. Boggio, A. Carugati, und S. Trasatti, „Electrochemical surface properties of Co304 electrodes“, *J. Appl. Electrochem.*, Bd. 17, S. 828–840, 1987.
- [137] M. J. Gira, K. P. Tkacz, und J. R. Hampton, „Physical and Electrochemical Area Determination of Electrodeposited Ni, Co, and NiCo Thin Films“, *Nano Converg.*, Bd. 3, Nr. 1, 2016.
- [138] Y. Joseph, G. Ketteler, C. Kuhrs, W. Ranke, W. Weiss, und R. Schlögl, „On the preparation and composition of potassium promoted iron oxide model catalyst films“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Bd. 3, Nr. 18, S. 4141–4153, 2001.
- [139] M. Oku, T. Shishido, und S. Kohiki, „Potassium Manganate by XPS“, *Surf. Sci. Spectra*, Bd. 11, Nr. 1, S. 66–72, 2004.

-
- [140] L. Q. Wu u. a., „Method for estimating ionicities of oxides using O1s photoelectron spectra“, *AIP Adv.*, Bd. 5, Nr. 9, 2015.
- [141] H. M. Ubeda, H. T. Mishima, und B. A. Lopez de Mishima, „The electrochemical response of manganese hydroxide-oxide films in slightly alkaline solutions - I. The redox couple“, *Electrochem. Acta*, Bd. 36, S. 1013–1018, 1991.
- [142] J. Dupin, D. Gonbeau, P. Vinatier, und A. Levasseur, „Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides“, *PCCP*, Bd. 2, S. 1319–1324, 2000.
- [143] H. An u. a., „An Operando-Raman study on oxygen evolution of manganese oxides: Roles of phase composition and amorphization“, *J. Catal.*, Bd. 367, S. 53–61, 2018.
- [144] C. Julien, M. Massot, R. Baddour-Hadjean, S. Franger, S. Bach, und J. P. Pereira-Ramos, „Raman spectra of birnessite manganese dioxides“, *Solid State Ionics*, Bd. 159, Nr. 3–4, S. 345–356, 2003.
- [145] T. Gao, H. Fjellvåg, und P. Norby, „A comparison study on Raman scattering properties of a- and b-MnO₂“, *Anal. Chim. Acta*, Bd. 648, Nr. 2, S. 235–239, 2009.
- [146] M.-C. Bernard, „Electrochromic Reactions in Manganese Oxides“, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 140, Nr. 11, S. 3065, 1993.
- [147] C. M. Julien, M. Massot, und C. Poinssignon, „Lattice vibrations of manganese oxides: Part I. Periodic structures“, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, Bd. 60, Nr. 3, S. 689–700, 2004.
- [148] F. Buciuman, F. Patcas, R. Craciun, und D. R. T. Zahn, „Vibrational spectroscopy of bulk and supported manganese oxides“, Nr. October 1998, S. 185–190, 2000.
- [149] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics, 66th Edition*. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1985.
- [150] R. T. Cygan, J. E. Post, P. J. Heaney, und J. D. Kubicki, „Molecular models of birnessite and related hydrated layered minerals“, *Am. Mineral.*, Bd. 97, Nr. 8–9, S. 1505–1514, 2012.
- [151] J. Heese-Gärtlein, „Manganese Oxides as Electrocatalysts in Water Oxidation: Synthesis, Characterization and their Activity in the Oxygen Evolution Reaction Eidesstattliche Erklärung“, Universität Duisburg-Essen, 2018.
- [152] P. Le Goff, N. Baffier, S. Bach, und J. P. Pereira-Ramos, „Structural and electrochemical properties of layered manganese dioxides in relation to their synthesis: Classical and sol-gel routes“, *J. Mater. Chem.*, Bd. 4, Nr. 6, S. 875–881, 1994.
- [153] M. M. Najafpour, T. Ehrenberg, M. Wiechen, und P. Kurz, „Calcium Manganese(III) Oxides (CaMn₂O₄ · xH₂O) as Biomimetic Oxygen-Evolving Catalysts“, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, Bd. 49, S. 2233–2237, 2010.
- [154] W. M. H. Sachtler, G. J. H. Dorgelo, und A. A. Holscher, „Work function of gold“, *Surf. Sci.*, Bd. 5, S. 221–229, 1966.

-
- [155] H. Ibach, *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen (German Edition)*. Springer, 2008.
- [156] A. I. Stadnichenko, S. V. Koshcheev, und A. I. Boronin, „Oxidation of the polycrystalline gold foil surface and XPS study of oxygen states in oxide layers“, *Moscow Univ. Chem. Bull.*, Bd. 62, Nr. 6, S. 343–349, 2007.
- [157] V. Pfeifer u. a., „Energy Band Alignment between Anatase and Rutile TiO₂“, *J. Phys. Chem. Lett.*, Bd. 4, S. 4182–4187, 2013.
- [158] A. F. Carley, P. R. Chalker, J. C. Riviere, und M. W. Roberts, „The identification and characterisation of mixed oxidation states at oxidised titanium surfaces by analysis of X-ray photoelectron spectra“, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, Bd. 83, Nr. 2, S. 351–370, 1987.
- [159] E. McCafferty und J. P. Wightman, „X-ray photoelectron spectroscopy sputter profile study of the native air-formed oxide film on titanium“, *Appl. Surf. Sci.*, Bd. 143, Nr. 1, S. 92–100, 1999.
- [160] M. Greenlief, J. M. White, C. S. Ko, und R. J. Gorte, „An XPS Investigation of TiO₂ Thin Films on Polycrystalline Pt“, Bd. 2429, Nr. 14, S. 5025–5028, 1985.
- [161] B. Singh und B. R. Mehta, „Relationship between nature of metal-oxide contacts and resistive switching properties of copper oxide thin film based devices“, *Thin Solid Films*, Bd. 569, Nr. C, S. 35–43, 2014.
- [162] H. G. L. Coster, T. C. Chilcott, und A. C. F. Coster, „Impedance spectroscopy of interfaces, membranes and ultrastructures“, *Bioelectrochemistry Bioenerg.*, Bd. 40, Nr. 2, S. 79–98, 1996.
- [163] B.-Y. Chang und S.-M. Park, „Electrochemical Impedance Spectroscopy“, *Annu. Rev. Anal. Chem.*, Bd. 3, S. 207–229, 2010.
- [164] R. J. Gilliam, J. W. Graydon, D. W. Kirk, und S. J. Thorpe, „A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and temperatures“, *Int. J. Hydrogen Energy*, Bd. 32, Nr. 3, S. 359–364, 2007.
- [165] Y. Hu, Y. Wu, und J. Wang, „Manganese-Oxide-Based Electrode Materials for Energy Storage Applications: How Close Are We to the Theoretical Capacitance?“, *Adv. Mater.*, Bd. 30, Nr. 47, S. 1–21, 2018.
- [166] D. Schmeißer u. a., „Dipole moment of nanoparticles at interfaces“, *Phys. Rev. Lett.*, Bd. 83, Nr. 2, S. 380–383, 1999.
- [167] J. Bisquert, L. Bertoluzzi, I. Mora-Sero, und G. Garcia-Belmonte, „Theory of impedance and capacitance spectroscopy of solar cells with dielectric relaxation, drift-diffusion transport, and recombination“, *J. Phys. Chem. C*, Bd. 118, Nr. 33, S. 18983–18991, 2014.
- [168] M. Schalenbach, „Impedance Spectroscopy and Cyclic Voltammetry to Determine Double Layer Capacitances and Electrochemically Active Surface Areas“, *ECSSarXiv*, 2018.

-
- [169] A. I. Zia und S. C. Mukhopadhyay, „Impedance Spectroscopy and Experimental Setup“, in *Electrochemical Sensing: Carcinogens in Beverages*, Cham: Springer International Publishing, 2016.

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskopie
BET	Brunner-Emmett-Teller
CV	Cyclovoltammetrie
DAISY-Fun	Darmstädter Integriertes System für fundamentale Untersuchungen
ECSA	Elektrochemische aktive Oberfläche
EIS	Elektrochemische Impedanzspektropie
FWHM	Halbwertsbreite
F-AAS	Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie
IR	Infrarot
ITO	Indium-Zinn-Oxid
LBM	Leitungsbandminimum
OER	Sauerstoffentwicklungsreaktion
PCTFE	Polychlortrifluorethylen
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung
REM	Raster-Elektronen-Mikroskopie
RF	Radiofrequenz
RHE	Reversible Wasserstoffelektrode
RSF	Relativer Empfindlichkeitsfaktor
SERS	Oberflächen-Verstärkte-Raman-Streuung
SHE	Wasserstoffelektrode
UHV	Ultra-Hoch-Vakuum
UV	Ultraviolett
VBM	Valenzbandmaximum
Vis	Sichtbar (engl. Visible)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Bruttostromerzeugung aufgeschlüsselt nach Energiequellen für Deutschland im Jahr 2018 nach Daten des Statistischen Bundesamtes.[5]	1
Abbildung 2: Sauerstoffentwicklung an einem $\text{Mn}_4\text{O}_5\text{Ca}$ -Cluster, wie sie bei Pflanzen im Photosystem II abläuft. Abgewandelte Darstellung des Kok-Zyklus nach Abbildungen in den Quellen [22], [24].....	3
Abbildung 3: Bändermodell für die unterschiedlichen Materialklassen Metalle, Halbleiter, Isolatoren und Elektrolyten.	5
Abbildung 4: Energiebanddiagramm von einem Metall und Elektrolyten vor und nach Kontakt mit einem p-Halbleiter. Links ist der Schottky-Kontakt zwischen einem p-Halbleiter und einem Metall abgebildet, rechts der Kontakt zwischen einem p-Halbleiter und einem Einelektronenredoxpaar-Elektrolyten.....	7
Abbildung 5: Graphische Darstellung der Butler-Volmer-Gleichung für die anodische und kathodische Teilreaktionen für $\alpha = 0,5$	10
Abbildung 6: Darstellung einer elektrochemischen Doppelschicht an einer Metallelektrode im Kontakt zu einem Elektrolyten.	11
Abbildung 7: Pourbaix-Diagramm für Mangan bei 25 °C, mit den Halbzellenreaktionen für Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung (gepunktete Linien). Abgewandelte Darstellung einer Abbildung aus Quelle [77].....	18
Abbildung 8: Schematischer Aufbau des Darmstädter Integrierten Systems für Fundamentale Untersuchungen (Daisy-Fun). Die Analysekkammern sind in dunkelblau und die Depositionskammern in hellblau dargestellt.	23
Abbildung 9: Links eine schematische Skizze eines Magnetron-Kathodenzerstäubungs-Aufbaus. Rechts ein Bild der verwendeten Kammer mit Plasma über dem Target.	24
Abbildung 10: Schematische Skizze des Photoelektronenspektroskopie-Aufbaues.....	25

Abbildung 11: Übersichtsspektrum einer Silberfolie mit schematischer Darstellung der verschiedenen Anregungsmechanismen für die Entstehung von charakteristischen Emissionslinien und Verlust-Emissionslinien.....	26
Abbildung 12: Links die schematische Darstellung des Lambert-Beer'schen Gesetzes zur Bestimmung der Schichtdicke. Rechts die Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge über die kinetische Energie des Photoelektrons. Abgewandeltes Bild aus Quelle [98].	28
Abbildung 13: Schematische Darstellung einer Wasserspaltungszelle in der Drei-Elektroden-Anordnung für die Untersuchung der Sauerstoffentwicklungsreaktion.....	30
Abbildung 14: Impedanzspektroskopische Messung, links die Erläuterung der Signalerzeugung: Durch eine angelegte Gleichspannung mit aufgeprägter Wechselspannung resultiert ein Stromsignal mit Gleich- und Wechselstromanteil. Die rechte Auftragung zeigt den aus dieser Messung resultierenden Nyquist-Plot. In dieser markiert ein oranger Kreis den Bereich zum Ablesen des seriellen Widerstandes.	31
Abbildung 15: Ersatzschaltbild des Randle-Schaltkreises zur Beschreibung einer elektrochemischen Zelle.....	32
Abbildung 16: Darstellung einer PECC-2-Cell von Zahner. Links der schematische Aufbau der Vorder- und Rückseite der Zelle. Rechts ist ein Querschnitt durch die Zelle mit der Anordnung der drei Elektroden gezeigt. Das linke Bild ist der Website von Zahner Scientific Instruments entnommen.[101].....	33
Abbildung 17: Schematische Erklärung der Entstehung der Raman-Bande durch die Wechselwirkung der elektromagnetischen Laserstrahlung mit den Molekülen im Material, wobei ν_L als Wellenzahl für die Anregungsenergie des Lasers steht und ν_m für die resultierende Energie nach der Wechselwirkung. Die waagerechten Niveaus beschriftet mit 0, 1, 2 zeigen mögliche Schwingungszustände an, die Niveaus beschriftet mit Z^* beschreiben virtuelle Zustände. Das daraus resultierende Spektrum ist im unteren Bereich dargestellt. Nach einer Abbildung aus [102].....	34
Abbildung 18: Aufbau des Strahlengangs eines Raman-Spektrometers. Verlauf des Laserstrahls (orange), Spektrometerbauteile (blau).....	35

Abbildung 19: Operando-Raman-Zelle von RHD Instruments GmbH & Co.KG. Links ist ein Foto der gesamten Zelle zu sehen, rechts ist ein Querschnitt gezeigt. Das Bild wurde der Website von RHD Instrument GmbH & Co.KG. entnommen.[108].....	36
Abbildung 20: XP-Spektren der frisch präparierten, im Vakuum transportierten Manganoxidschichten auf einem Titansubstrat mit einer nativen Titandioxidschicht. Es sind die Emissionslinien für Mn2p, O1s, Ti2p und Mn3s dargestellt. Die Angaben in der Abbildung sind in eV.	40
Abbildung 21: XP-Spektren der Sekundärelektronenkante (SEK) und des Valenzbandes (VB) der 5–10 nm dicken Manganoxidschichten auf Ti/TiO ₂ . Rechts die Tauc-Auftragung für eine 20 nm dicke Manganoxidschicht auf Kalk-Natron-Glas. Der Beitrag des Kalk-Natron-Glases wurde für die Bestimmung der Bandlücke abgezogen. Die angegebenen Werte in der Abbildung sind in eV.	42
Abbildung 22: Elektronische Struktur der hergestellten Manganoxidschichten MnO und MnO ₂ . Die gezeigte Bandlücke entspricht der optischen Bandlücke.	43
Abbildung 23: Beschreibung der elektronischen Struktur der Manganoxide MnO und MnO ₂ . Die Werte und Positionen der Zustände wurden der Literatur entnommen. [79], [125], [126]	44
Abbildung 24: Ergebnisse der elektrochemischen Messungen für die Protokollschritte 2 bis 5 für das Katalysatormaterial MnO. Als Substrat wurde eine Goldronde genutzt. In orange sind bei Schritt 4 die Potentiale markiert, bei denen gemäß Pourbaix-Diagramm ein Phasenübergang stattfinden sollte.	45
Abbildung 25: Ergebnisse der elektrochemischen Messungen für die Protokollschritte 2 bis 5 für das Katalysatormaterial MnO ₂ . Als Substrat wurde eine Goldronde genutzt. In orange sind bei Schritt 4 die Potentiale markiert, bei denen gemäß Pourbaix-Diagramm ein Phasenübergang stattfinden sollte.	46
Abbildung 26: CV-Kurven der zwei Manganphasen MnO und MnO ₂ auf unterschiedlichen Substraten. Es wurde jeweils der zweite Zyklus des vierten Manganprotokollschrittes (siehe Abschnitt 4.5) aufgetragen. Alle Kurven sind IR-korrigiert und auf die geometrische Fläche normiert.	48

Abbildung 27: XP-Spektren der Manganoxidschichten nach der elektrochemischen Charakterisierung auf einem Titansubstrat mit einer nativen Titandioxidschicht. Es sind die Emissionslinien Mn2p, O1s, Ti2p und Mn3s dargestellt. Die Angaben in der Abbildung sind in eV.	50
Abbildung 28: Detailspektrum der C1s-Emissionlinie der Manganoxidschichten nach der elektrochemischen Charakterisierung auf einem Titansubstrat mit einer nativen Titandioxidschicht. Bei höheren Bindungsenergien ist zudem die Kalium K2p _{3/2} -Linie zu erkennen.	51
Abbildung 29: AFM-Aufnahmen von ITO/Au, ITO/Au/MnO und ITO/Au/MnO ₂ . Es wurden jeweils 2x2 μm^2 große Bereiche im Abtastmodus vermessen.	54
Abbildung 30: REM-Aufnahmen des ITO/Au-Substrates (links) sowie der Manganoxidschichten MnO (Mitte) und MnO ₂ (rechts) auf ITO/Au. Die Aufnahmen wurden mit 10 kV Anregungsenergie mit 50.000-facher bzw. 100.000-facher Vergrößerung gemessen.	55
Abbildung 31: CV-Kurve des Katalysatormaterials MnO und MnO ₂ auf ITO/Au-Substrat. Der eingefügte Graph zeigt die Vergrößerung des für die C _{DS} -Messung relevanten Potentialbereichs.	56
Abbildung 32: Stromspannungskurven der beiden Katalysatorschichten MnO und MnO ₂ auf ITO/Au-Substraten. Gemessen an den Potentialpunkten 1,25 V vs. RHE und 1,40 V vs. RHE, die mit den orangenen Linien markiert sind. Es wurde in einem Bereich von 0,1 V mit den Vorschubgeschwindigkeiten 10 mV/s, 20 mV/s, 30 mV/s, 40 mV/s und 50 mV/s gemessen.	57
Abbildung 33: Auftragung des Stroms über die Vorschubgeschwindigkeiten für die zwei Katalysatorschichten bei zwei unterschiedlichen Potentialen. Die Steigung der Regressionsgerade ergibt die Kapazität.	57
Abbildung 34: Nyquist-Auftragung der Impedanzmessungen bei unterschiedlichen Potentialen für die beiden Katalysatormaterialien MnO und MnO ₂ . Der Schaltkreis im rechten Bild zeigt das Ersatzschaltbild für den Fit zur Bestimmung der C _{DS} . In blau sind die gemessenen Datenpunkte aufgetragen und in orange der entsprechende Fit dazu abgebildet.	58

Abbildung 35: XP-Spektren der MnO-Phase auf einer Goldronde nach Herstellung und für ansteigende Potentialschritte. Die Schicht wurde in einer Zahnerzelle mit 0,1 M KOH je 10 min beim angegebenen Potential gehalten und danach vermessen. Über das Fitten der O1s-Emission wurden die verschiedenen Phasen und deren Anteil bestimmt. Die gezeigte Mn3s-Emission ergibt sich aus einem Differenzspektrum mit der Au4f-Emission. In grün sind die zu erwartenden Phasenübergänge gemäß Pourbaix-Diagramm kenntlich gemacht. Die Abstände des Mn2p_{1/2} zu seinem Satelliten bzw. die Mn3s-Multiplettaufspaltung sind in eV angegeben. 62

Abbildung 36: XP-Spektren der MnO-Phase auf einer Goldronde für abnehmende Potentialschritte. Die Schichten wurden in einer Zahnerzelle mit 0,1 M KOH je 10 min beim angegebenen Potential gehalten. Über das Fitten der O1s-Emission wurden die verschiedenen Phasen und deren Anteil bestimmt. Die gezeigte Mn3s-Emission ergibt sich aus einem Differenzspektrum mit der Au4f-Emission. In grün sind die zu erwartenden Phasenübergänge gemäß Pourbaix-Diagramm kenntlich gemacht. Die Abstände des Mn2p_{1/2} zu seinem Satelliten bzw. die Mn3s-Multiplettaufspaltung sind in eV angegeben. 63

Abbildung 37: Quantitative Analyse der Umwandlung der MnO-Phase bei verschiedenen Potentialen. Links sind die Anteile an Manganoxid, Manganhydroxiden und Kalium in der Katalysatorschicht zu sehen. Rechts ist der Anteil des Kaliums vergrößert dargestellt. 64

Abbildung 38: XP-Spektren der MnO₂-Phase auf einer Goldronde nach Herstellung für ansteigende Potentialschritte. Die Schicht wurde in einer Zahnerzelle mit 0,1 M KOH je 10 min beim angegebenen Potential gehalten und danach vermessen. Über das Fitten der O1s-Emission wurden die verschiedenen Phasen und deren Anteil bestimmt. Die gezeigte Mn3s-Emission ergibt sich aus einem Differenzspektrum mit der Au4f-Emission. In grün sind die zu erwartenden Phasenübergänge gemäß Pourbaix-Diagramm kenntlich gemacht. Die Abstände des Mn2p_{1/2} zu seinem Satelliten bzw. die Mn3s-Multiplettaufspaltung sind in eV angegeben. 66

Abbildung 39: XP-Spektren der MnO₂-Phase auf einer Goldronde für abnehmende Potentialschritte. Die Schichten wurden in einer Zahnerzelle mit 0,1 M KOH je 10 min bei dem angegebenen Potential gehalten. Über das Fitten der O1s-Emission wurden die verschiedenen Phasen und deren Anteil bestimmt. Die gezeigte Mn3s-Emission ergibt sich aus einem Differenzspektrum mit der Au4f-Emission. In grün

sind die zu erwartenden Phasenübergänge gemäß Pourbaix-Diagramm kenntlich gemacht. Die Abstände des $Mn2p_{1/2}$ zu seinem Satelliten bzw. die $Mn3s$ -Multiplettaufspaltung sind in eV angegeben.	67
Abbildung 40: Quantitative Analyse der Umwandlung der MnO_2 -Phase bei verschiedenen Potentialen. Links sind die Anteile an Manganoxid, Manganhydroxiden und Kalium in der Katalysatorschicht abgebildet. Rechts ist der Anteil des Kaliums vergrößert dargestellt.	68
Abbildung 41: CV-Kurven und Langzeitmessungen von MnO und MnO_2 auf Edelstahl (1.4301), oben mit einer 50 nm Goldzwischenschicht und einer 10 nm MnO_x -Schicht, unten auf einem polierten Edelstahls substrat mit einer 4–5 nm MnO_x -Schicht. Mit gelben Kreuzen ist der Zeitpunkt gekennzeichnet, zu dem der Elektrolyt in der Zahnerzelle aufgrund von starker Blasenbildung ausgetauscht wurde.	69
Abbildung 42: Übersichtsspektren der beiden Katalysatorschichten MnO und MnO_2 auf Edelstahl vor und nach den elektrochemischen Untersuchungen. Die deutlich sichtbaren Emissionslinien der verschiedenen Komponenten sind grau hinterlegt.....	71
Abbildung 43: Detailspektren der beiden Katalysatorschichten MnO und MnO_2 vor und nach der elektrochemischen Untersuchung.....	71
Abbildung 44: Auswahl von Raman-Spektren gemessen an natürlichen Manganoxidmineralien. Die Spektren, die blau hinterlegt sind, besitzen überwiegend ein $Mn:O$ Verhältnis von 1:2. Die Spektren wurden aus [82] übernommen und überarbeitet.....	73
Abbildung 45: Veranschaulichung der Schwingungsmodi $A_g(1)$ und $A_g(2)$ in einer Schichtanordnung aus $[MnO_6]$ -Oktaedern. Nach einer Beschreibung aus [79], [143], [144].....	74
Abbildung 46: Raman-Spektren der zwei Manganoxiddkatalysatoren auf SERS-Goldsubstraten. Die Hauptbanden von verschiedenen Manganoxiden sind farblich eingezeichnet. Die Bandenposition wurden der Literatur entnommen.[82], [145]–[148]	76
Abbildung 47: Operando-Raman-Spektren der beiden Manganphasen auf SERS-Goldsubstraten. Die Proben wurden in der TCS-Raman-Zelle in einem	

Potentialbereich zwischen 1,00 V und 1,70 V in 0,1 V Schritten vermessen. Als Elektrolyt wurde 0,1 M KOH benutzt.....	77
Abbildung 48: Interaktion von Alkali- und Erdalkalikationen mit einem Mangankomplex.....	78
Abbildung 49: Dargestellt ist die Tunnelstruktur von Manganoxiden. Mehrere $[\text{MnO}_6]$ -Oktaeder bilden einen Tunnel, in dem Kationen oder H_2O -Moleküle eingebaut werden können. Die Anzahl der Oktaeder in a- bzw. b-Richtung geben die Größe des Tunnels an. In diesem Fall ist ein 2x2-Tunnel dargestellt. Entsprechend einer Abbildung aus [151].	79
Abbildung 50: Gezeigt ist die Lagenstruktur von Manganoxiden. $[\text{MnO}_6]$ -Oktaeder bilden Lagen mit dazwischen eingelagerten Kationen und H_2O -Molekülen. Der Abstand der Oktaederlagen zueinander wird mit dem Parameter d beschrieben. Entsprechend einer Abbildung aus [152].	79
Abbildung 51: CV-Kurven der zwei Manganphasen MnO und MnO_2 auf den Substraten Gold und nativem Titan. Es wurde jeweils der zweite Zyklus des vierten Manganprotokollschrilles aufgetragen. Alle Kurven sind IR-korrigiert und auf die geometrische Fläche normiert. Diese Abbildung ist ein Ausschnitt aus Abbildung 26 und wurde um eine Kennzeichnung der Potentiale bei 1 mA/cm^2 ergänzt (orange Linien).	83
Abbildung 52: XP-Spektren zur Ermittlung der Bandanpassung zwischen dem Substrat Au (gelb) und dem Katalysatormaterial MnO (blau). Das $\text{Mn}2\text{p}$ -Spektrum dient zur Bestimmung der Bandverbiegung im Katalysator, die $\text{Au}4\text{d}$ -Emissionslinie beschreibt die Veränderung im Substrat. Die elektronische Struktur kann über das Valenzbandspektrum und die Sekundärelektronenkante ermittelt werden.....	84
Abbildung 53: Banddiagramm des Substrat-Katalysator-Systems Au/MnO. Die eingezeichneten Energieniveaus wurden in ihrer Position und ihrem Verlauf mittels XP- bzw. UV/Vis-Spektroskopie bestimmt.....	85
Abbildung 54: XP-Spektren zur Ermittlung der Bandanpassung zwischen dem Substrat Au (gelb) und dem Katalysatormaterial MnO_2 (blau). Das $\text{Mn}2\text{p}$ -Spektrum dient zur Bestimmung der Bandverbiegung im Katalysator, die $\text{Au}4\text{d}$ -Emissionslinie beschreibt die Veränderung im Substrat. Die elektronische Struktur kann über das Valenzbandspektrum und die Sekundärelektronenkante ermittelt werden.....	86

Abbildung 55: Banddiagramm des Substrat-Katalysator-Systems Au/MnO ₂ . Die eingezeichneten Energieniveaus wurden in ihrer Position und ihrem Verlauf mittels XP- bzw. UV/Vis-Spektroskopie bestimmt.	87
Abbildung 56: XP-Spektren zur Ermittlung der Bandanpassung zwischen dem Substrat Ti/TiO ₂ (grün) und dem Katalysatormaterial MnO (blau). Das Mn2p-Spektrum dient zur Bestimmung der Bandverbiegung im Katalysator, die Ti2p-Emissionslinie beschreibt die Veränderung im Substrat. Die elektronische Struktur kann über das Valenzbandspektrum und die Sekundärelektronenkante ermittelt werden.	88
Abbildung 57: Banddiagramm des Substrat-Katalysator-Systems Ti/TiO ₂ /MnO. Die eingezeichneten Energieniveaus wurden in ihrer Position und ihrem Verlauf mittels XP- bzw. UV/Vis-Spektroskopie bestimmt. Aus der Literatur wurde der Wert für die Bandlücke des TiO ₂ sowie die Austrittsarbeit des Ti entnommen.	89
Abbildung 58: XP-Spektren zur Ermittlung der Bandanpassung zwischen dem Substrat Ti/TiO ₂ (grün) und dem Katalysatormaterial MnO ₂ (blau). Das Mn2p-Spektrum dient zur Bestimmung der Bandverbiegung im Katalysator, die Ti2p-Emissionslinie beschreibt die Veränderung im Substrat. Die elektronische Struktur kann über das Valenzbandspektrum und die Sekundärelektronenkante ermittelt werden.	90
Abbildung 59: Banddiagramm des Substrat-Katalysator-Systems Ti/TiO ₂ /MnO ₂ . Die eingezeichneten Energieniveaus wurden in ihrer Position und ihrem Verlauf mittels XP- bzw. UV/Vis-Spektroskopie bestimmt. Aus der Literatur wurde der Wert für die Bandlücke des TiO ₂ sowie die Austrittsarbeit des Ti entnommen.	90
Abbildung 60: Querschnitt des Mess- und Probenaufbaus zur Bestimmung der für die Impedanzanalyse relevanten Widerstände. Links der Aufbau des Systems Ti/TiO ₂ /MnO _x und rechts für das System Au/MnO _x . Orange sind zum einen der Stromfluss (Lochtransport), zum anderen die relevanten Grenzflächen markiert.	92
Abbildung 61: Ersatzschaltbild des Mess- und Probenaufbaues der Impedanzspektroskopie zur Beschreibung der ohmschen und kapazitiven Verluste. Es besteht aus einem seriellen Widerstand R _s zur Beschreibung der Verluste im Volumenmaterial sowie zwei RC-Gliedern, die jeweils eine der Grenzflächen zwischen Substrat/Katalysator bzw. Katalysator/Elektrolyt beschreiben.	93

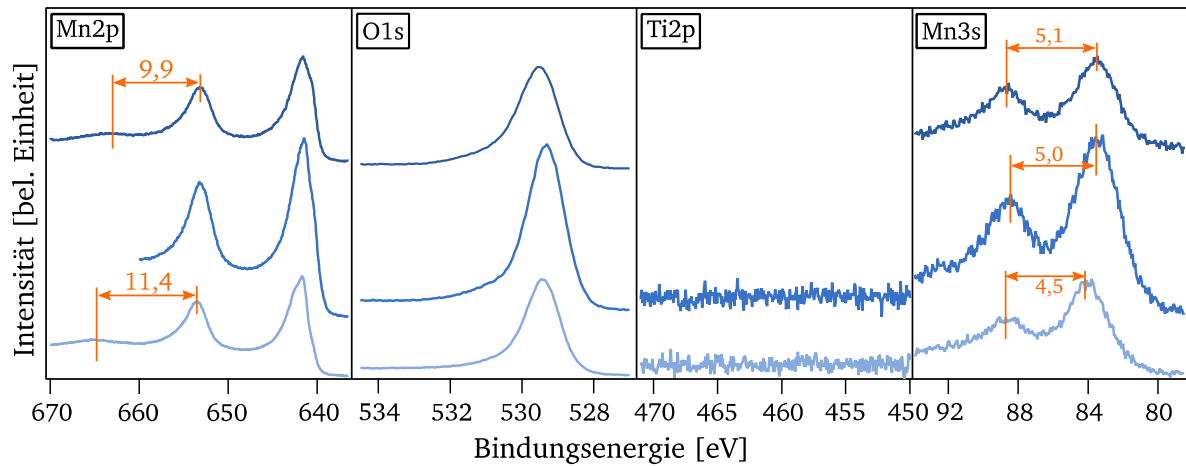
Abbildung 62: Nyquist-Darstellung der Ergebnisse der Impedanzmessungen der Katalysatorschichten MnO (links) und MnO ₂ (rechts) auf der Au-Ronde und dem Ti/TiO ₂ -Substrat. Die Ergebnisse der Fits sind in orange eingezeichnet.	94
Abbildung 63: Bode-Darstellung der Ergebnisse der Impedanzmessungen der Katalysatorschichten MnO (links) und MnO ₂ (rechts) auf der Au-Ronde (oben) und dem Ti-Substrat (unten). Der Betrag der Impedanz ist in blau dargestellt und die Phase in lila. Der Fit der Datenpunkte ist orange gekennzeichnet. Zusätzlich sind die Widerstandswerte der Plateaus eingetragen.	96
Abbildung 64: Kapazitäts-Frequenz-Plot der Katalysatorschichten MnO (links) und MnO ₂ (rechts) auf der Au-Ronde (oben) und dem Ti-Blech (unten). Die Kapazitätswerte der Plateaus sind in orange eingetragen.	98

Tabellenverzeichnis

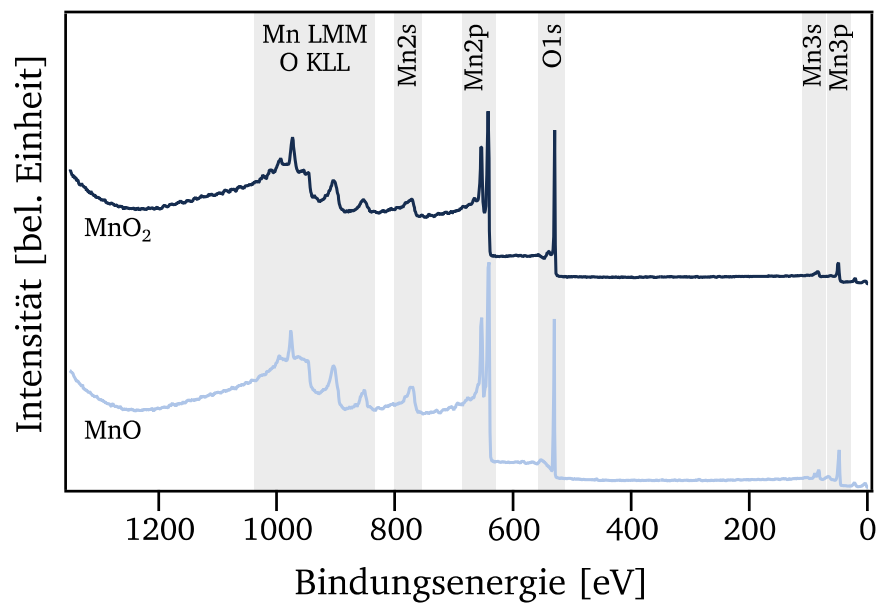
Tabelle 1: Übersicht über die Hersteller der genutzten Substrate und die Reinigungsprozedur.	21
Tabelle 2: RSF-Werte zur Bestimmung der Phasenanteile in den hergestellten Manganoxidschichten.....	28
Tabelle 3: Mittlere freie Weglänge λ der Au4d-, Ti2p- und Fe2p-Emission bei unterschiedlichen Manganoxidschichten zur Bestimmung der Schichtdicke.....	29
Tabelle 4: Abscheideparameter für die verschiedenen Manganoxidkatalysatoren.....	39
Tabelle 5: Überspannungen in V vs. RHE der beiden Manganoxide auf unterschiedlichen Substraten bei einer Stromdichte von 1 mA/cm^2	49
Tabelle 6: Werte der Rauigkeit und Größe der Oberfläche für das Substrat ITO/Au, die Schichten ITO/Au/MnO und ITO/Au/MnO ₂ . Die Oberflächen wurden in Bezug auf eine geometrische Fläche von 1 cm^2 bestimmt.....	54
Tabelle 7: C_{DS} -Werte für MnO und MnO ₂ bestimmt über die differenzielle Kapazität- und die EIS-Messungen.	59
Tabelle 8: ECSA der beiden Manganoxidkatalysatoren bestimmt über die differenzielle Kapazität und die Impedanzspektroskopie. Für die spezifische Kapazität C_s wurde ein Wert von $40 \mu\text{F}$ angenommen.....	60
Tabelle 9: Fitparameter für die Sauerstoffanteile der MnO-Schicht. Mit MnO _x wird der metalloidische Anteil beschrieben, der für den Fit keiner bestimmten Manganphase zugeordnet wurde. Die Emissionslinienpositionen wurden der Literatur entnommen.[132], [138], [140]–[142].....	64
Tabelle 10: Bezeichnungen, chemische Formeln und Anordnung der Oktaeder für eine Auswahl von unterschiedlichen Manganmineralien. Blau hinterlegt sind die Strukturen mit einem Mn:O Verhältnis von 1:2. [82]	75
Tabelle 11: Aus dem Fit des Nyquist-Plots berechnete Widerstands- und Kapazitätswerte für die Substrate Ti/TiO ₂ und Au mit den Katalysatorschichten MnO und MnO ₂	95

Tabelle 12: Werte des Grenzflächendipols und des Potentialabfalls über die TiO ₂ -Schicht zwischen Substrat und Katalysator (ermittelt in Abschnitt 7.1). Dabei ist ein Dipol mit einer absteigende Stufe hin zum Katalysatormaterial positiv und eine ansteigende Stufe negativ definiert.	100
---	-----

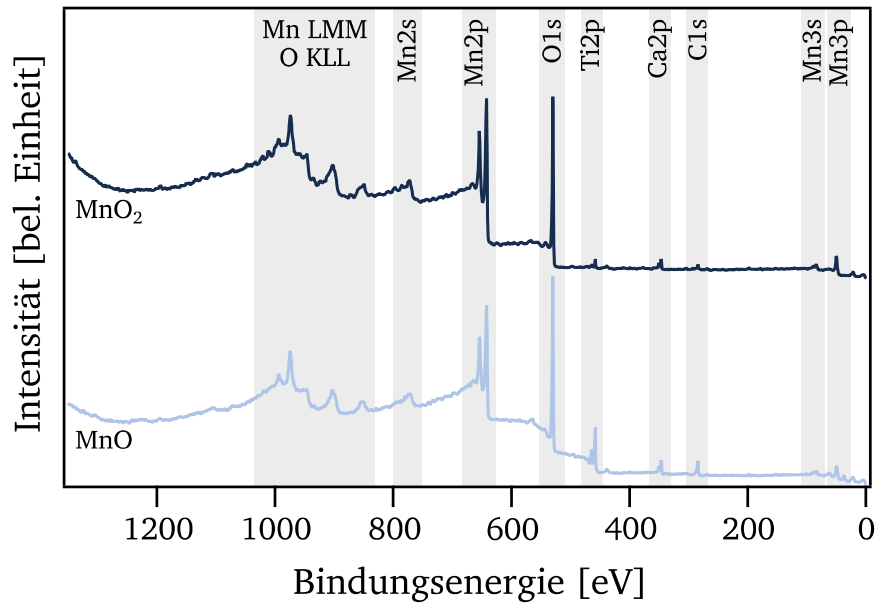
Anhang



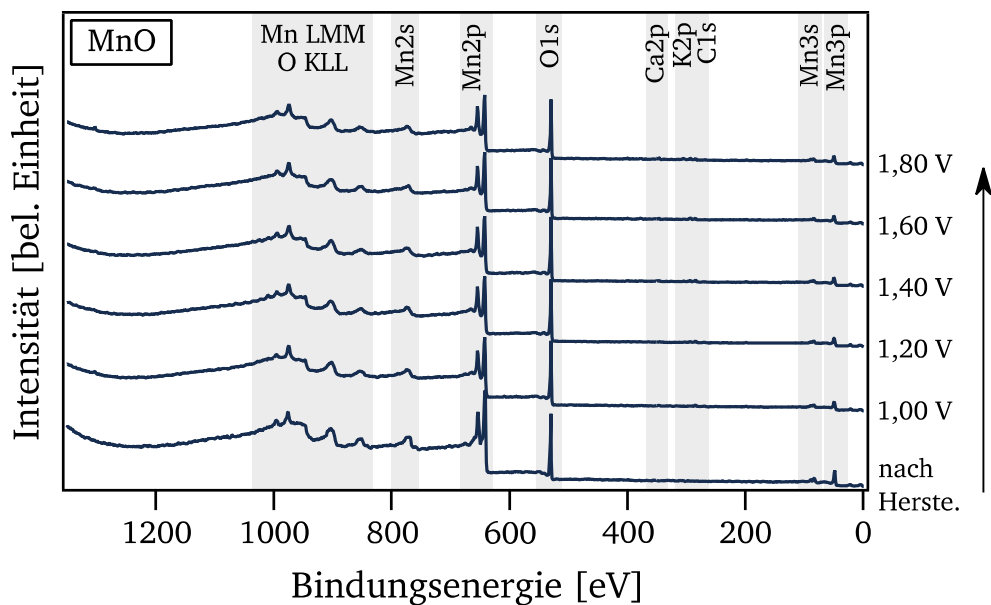
A 1: XP-Spektren von zu verschiedenen Zeitpunkten frisch präparierten, im Vakuum transportierten Manganoxidschichten auf einem Titansubstrat mit einer nativen Titandioxidschicht. Es zeigt sich, dass die abgeschiedenen Schichten mit den gewählten Parametern nicht immer eine Mn3+-Phase bilden. Die Angaben in der Abbildung sind in eV.



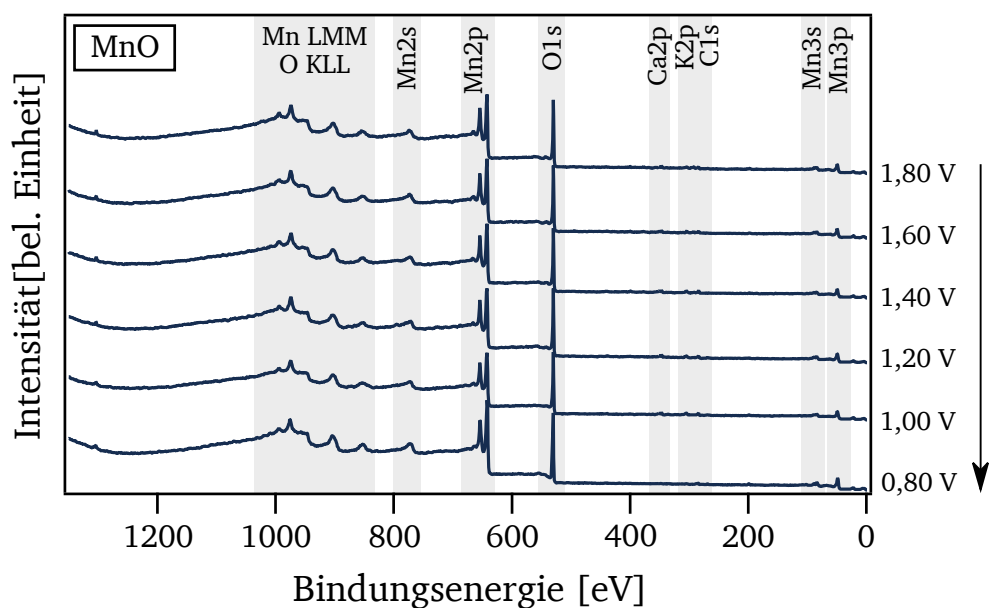
A 2: XP-Übersichtsspektrum der frisch präparierten, in Vakuum transportierten Manganoxidschichten auf einem Titansubstrat mit einer nativen Titandioxidschicht.



A 3: XP-Übersichtsspektrum der Manganoxidschichten auf einem Titansubstrat mit einer nativen Titandioxidschicht nach der elektrochemischen Vermessung nach dem verkürzten Manganprotokoll.



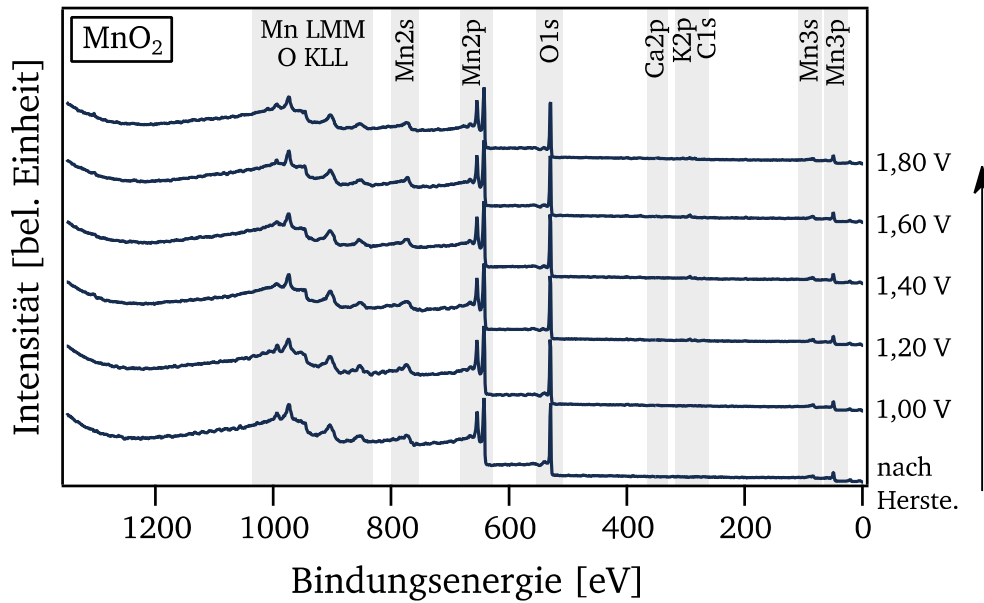
A 4: XP-Übersichtsspektrum der MnO-Phase auf einer Goldronde nach Herstellung und für ansteigende Potentialschritte. Die Schicht wurde in einer Zahnerzelle mit 0,1 M KOH je 10 min beim jeweiligen Potential gehalten und danach vermessen.



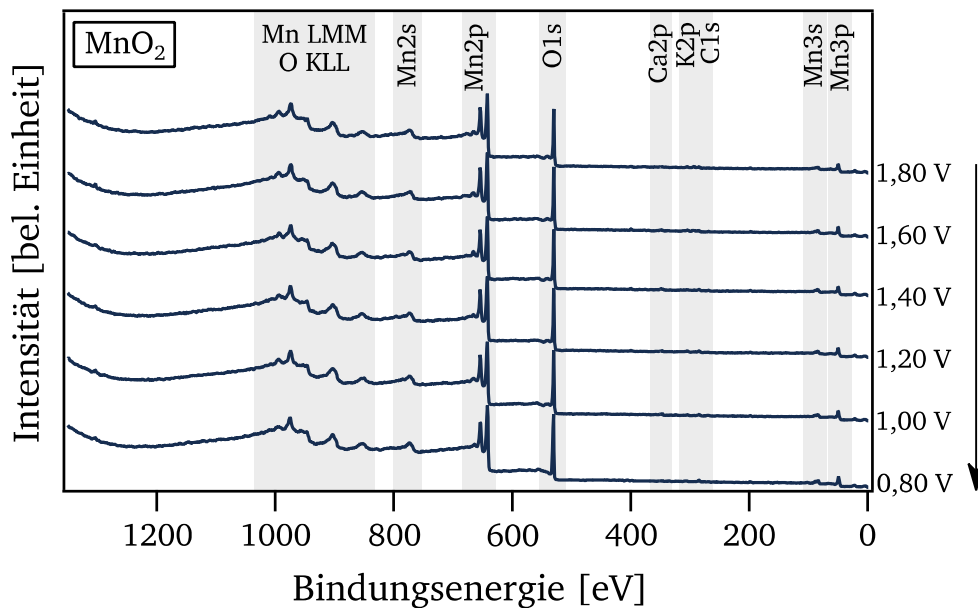
A 5: XP Übersichtsspektrum der MnO-Phase auf einer Goldronde für absteigende Potentialschritte. Die Schicht wurde in einer Zahnerzelle mit 0,1 M KOH je 10 min beim jeweiligen Potential gehalten und danach vermessen.

A 6: Prozentuale Phasenanteile der MnO-Probe in Abhängigkeit vom Potential. Die Schicht wurde in einer Zahnerzelle mit 0,1 M KOH je 10 min beim jeweiligen Potential gehalten und danach vermessen.

Anteile an	MnO _x	Mn(OH) ₂ / MnOOH	K-MnO _x	CO- Verbindungen	O-Defekt- zustände
Wie hergestellt	81,6	-	-	-	18,4
100 mV ↑	74,9	19,5	0,1	5,5	-
120 mV ↑	81,4	12,8	0,5	5,3	-
140 mV ↑	82,3	12,7	0,7	4,3	-
160 mV ↑	84,6	8,1	1,0	6,3	-
180 mV ↑↓	84,4	8,4	0,9	6,3	-
160 mV ↓	83,5	9,3	0,7	6,5	-
140 mV ↓	81,9	9,9	0,3	7,9	-
120 mV ↓	78,6	14,0	0,2	7,2	-
100 mV ↓	75,1	14,3	0,2	10,4	-
80 mV ↓	61,7	33,5	-	4,8	-



A 7: XP-Übersichtsspektrum der MnO_2 -Phase auf einer Goldronde nach Herstellung und für ansteigende Potentialschritte. Die Schicht wurde in einer Zahnerzelle mit 0,1 M KOH je 10 min beim jeweiligen Potential gehalten und danach vermessen.



A 8: XP-Übersichtsspektrum der MnO_2 -Phase auf einer Goldronde für absteigende Potentialschritte. Die Schicht wurde in einer Zahnerzelle mit 0,1 M KOH je 10 min beim jeweiligen Potential gehalten und danach vermessen.

A 9: Prozentuale Phasenanteile der MnO_2 -Probe in Abhängigkeit vom Potential. Die Schicht wurde in einer Zahnerzelle mit 0,1 M KOH je 10 min beim jeweiligen Potential gehalten und danach vermessen.

Anteile an	MnO _x	Mn(OH) ₂ / MnOOH	K-MnO _x	CO- Verbindungen	O-Defekt- zustände
Wie hergestellt	81,8				18,2
100 mV ↑	75,1	21,5	0,4	3,0	-
120 mV ↑	76,8	16,0	0,9	6,3	-
140 mV ↑	78,2	17,0	1,1	3,7	-
160 mV ↑	82,1	11,3	1,5	5,1	-
180 mV ↑↓	82,1	13,8	1,1	3,0	-
160 mV ↓	80,3	14,5	0,9	4,3	-
140 mV ↓	77,9	16,3	0,3	5,5	-
120 mV ↓	78,1	17,1	0,4	4,4	-
100 mV ↓	73,9	22,5	0,1	3,5	-
80 mV ↓	51,3	44,8	-	3,9	-

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, die mich während meiner Promotionszeit unterstützt und damit zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zunächst möchte ich Herrn Prof. Dr. Jaegermann meinen Dank aussprechen für die Möglichkeit, diese Arbeit anfertigen zu können sowie für die Freiheit, sie selbständig gestalten zu dürfen. Zudem gilt mein Dank Herrn PD Dr. Bernhard Kaiser für die Betreuung in den vergangenen drei Jahren.

Darüber hinaus möchte ich Frau Prof. Dr. Kramm für die Übernahme und das Erstellen des Zweitgutachtens danken und Herrn Prof. Dr. Kurz und Herrn Prof. Dr. Ensinger für die Bereitschaft, mich und meine Arbeit zu prüfen.

Außerdem gilt mein Dank Hannes Radinger, der durch seine Masterarbeit einen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet hat.

Des Weiteren möchte ich der gesamten OF-Gruppe danken, die mir immer hilfreich und tatkräftig bei Problemen beiseite stand. Insbesondere möchte ich den Wasserspaltern, den Quasi-Wasserspaltern und Kerstin für die schöne Zeit und den Zusammenhalt danken.

Zudem möchte ich meinen Eltern, meiner Schwester und meiner Familie danken, für die Unterstützung während des gesamten Studiums und der Zeit der Promotion – vor allem meiner Mutter für das fleißige Korrekturlesen und meinem Vater für das schöne Deckblattfoto.

Ich möchte auch all meinen Freunden, hier vor allem Marion und Ruth für die schöne Zeit während des Studiums und der Promotion danken. Ohne euch wäre das Studium und das Lernen für Klausuren keine so tolle Zeit gewesen.

Abschließend gilt mein Dank meinem Ehemann, der mir während der gesamten Zeit zur Seite stand, Erfolge mit mir gefeiert und mich bei Rückschlägen wieder aufgebaut hat.